

Dynamik polymerer Sonden in halbverdünnten Polystyrol-Lösungen und -Gelen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Markus Lothar Susoff
aus Kassel

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

02. Oktober 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2006 bis August 2009 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Oppermann angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. G. Ziegmann

Hauptberichterstatte: Prof. Dr. W. Oppermann

Berichterstatte: PD Dr. J. Adams

In jeder Wissenschaft geht der Irrtum der Wahrheit voraus,
aber es ist besser, er geht voran als hinterher!

Horace Walpole

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Aufgabenstellung.....	3
2. Theorie.....	4
2.1 Diffusion	4
2.1.1 Einleitung.....	4
2.1.2 Die thermodynamische Sicht und das 1. FICK'sche Gesetz	4
2.1.3 Zeitabhängige Diffusionsprozesse und Diffusionswahrscheinlichkeit	5
2.1.4 Statistische Betrachtung der Diffusion - Die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung	8
2.2 Dynamik in Polymersystemen	9
2.2.1 Polymerlösungen.....	9
2.2.2 Dynamik in unverschlaufen („unentangled“) Systemen.....	13
2.2.3 Dynamik in verschlaufen („entangled“) Systemen.....	17
2.2.4 Diffusion von sternförmigen Polymeren.....	23
2.2.5 Untersuchungen zur Reptationstheorie - Literaturübersicht	25
2.3 Netzwerke und Gele	27
2.3.1 Einleitung.....	27
2.3.2 Theorie der Gelbildung	29
2.3.3 Theorie der Gummielastizität.....	30
2.3.4 Darstellung von Netzwerken und Gelen mittels „Random Cross-Linking“	34
3. Methoden.....	35
3.1 Fluorescence Recovery After Photobleaching (FRAP)	35
3.1.1 Einleitung.....	35
3.1.2 Das konfokale Laser-Scanning-Mikroskop	36
3.1.3 Fluoreszenz und NBDA als geeigneter Fluoreszenzfarbstoff	38
3.1.4 Theorie der FRAP-Methode	42
3.1.5 Abbildungsfehler der Intensitätsprofile durch Punkt-Spreiz-Funktion	45
3.2 Rheologische Untersuchungen	47
3.2.1 Einleitung.....	47
3.2.2 Elastizität und Viskosität.....	47
3.2.3. Messung der viskoelastischen Eigenschaften durch Oszillationsversuche	48
3.2.4 Rheologische Messungen mit gleichzeitiger Bestrahlung	51
3.3 Statische Lichtstreuung	53
3.3.1 Einleitung.....	53
3.3.2 Streuung an kleinen Teilchen	53

3.3.3 Streuung an Polymerlösungen	54
3.3.4 Lichtstreuung an halbverdünnten Lösungen und Gelen.....	56
3.3.5 Experimentelle Durchführung	58
4. Experimenteller Teil und Voruntersuchungen	59
4.1 Verwendete Polymere	59
4.1.1 Synthese und Charakterisierung der linearen Tracer-Copolymere	59
4.1.2 Fluoreszenzmarkierung und Charakterisierung der sternförmigen Polymere	65
4.1.3 Synthese und Charakterisierung der Matrix-Copolymere.....	66
4.2 Probenpräparation.....	70
4.3 Photovernetzung von Poly(styrol-co-aminomethylstyrol)	71
4.3.1 Experimentelles	71
4.3.2 Vorversuche und Modellreaktionen	71
4.3.3 Mechanismus der photochemischen Dimerisierung von Benzylamin	74
4.3.4 Makromolekulare Precursor für die photochemische Vernetzung.....	76
4.3.5 Test auf Anbindung hydroxyfunktionalisierter Komponenten an die Matrix.....	77
4.4 FRAP-Messungen	78
4.4.1 FRAP-Protokoll.....	78
4.4.2 Typisches FRAP-Experiment	78
4.4.3 Einfluss verschiedener Parameter auf die FRAP-Auswertung	82
4.4.4 Einfluss der Fluoreszenzmarkierung	84
4.4.5 Einfluss der PSF auf die FRAP-Auswertung	86
4.5 Spektrale Charakteristik	87
4.6 Dynamische Lichtstreuung	88
4.7 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	88
4.8 UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie.....	89
5. Ergebnisse und Diskussion.....	90
5.1 Charakterisierung der Matrix	90
5.1.1 Einleitung.....	90
5.1.2 Untersuchung der Matrix mittels Rheologie.....	90
5.1.3 Untersuchung der Matrix mittels statischer Lichtstreuung (SLS).....	98
5.1.4 Zusammenfassung: Charakterisierung der Matrix.....	101
5.2 FRAP-Messungen an halbverdünnten Lösungen - Dynamik linearer Tracer	102
5.3 FRAP-Messungen an Polymersystemen während des Sol-Gel-Übergangs - Dynamik linearer Tracer.....	106
5.3.1 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Molmasse des Tracers.....	107
5.3.2 Einfluss der Matrix-Molmasse auf die Dynamik der Tracer während der Gelierung.....	113
5.3.3 Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion während des Sol-Gel-Übergangs.....	118

5.3.4 Erklärungen für Abweichungen von der Reptationstheorie mittels der marginalen-Lösungsmittel-Theorie	125
5.3.5 Zusammenfassung: Dynamik linearer Tracer.....	128
5.4 FRAP-Messungen an Polymersystemen während des Sol-Gel-Übergangs - Dynamik sternförmiger Tracer	130
5.4.1 Molmassenabhängigkeit der Diffusion sternförmiger und linearer Polymere im Sol und Gel	131
5.4.2 Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion sternförmiger und linearer Polymere im Sol und Gel	135
5.4.3 Einfluss der Aminogruppen der Matrix auf den RAFT-Kern der Sterne	136
5.4.4 Zusammenfassung: Dynamik sternförmiger Tracer	138
6. Zusammenfassung und Ausblick	139
7. Literatur	143

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Makromoleküle zeigen gegenüber niedermolekularen Substanzen in Lösungen und Schmelzen ein generell unterschiedliches dynamisches Verhalten. Dies liegt in der Fähigkeit der Polymere begründet, sich gegenseitig zu verschlaufen und so intermolekulare Verhakungen auszubilden. So ist es nachvollziehbar, dass sich in den letzten Jahrzehnten viele Arbeitsgruppen intensiv mit der Untersuchung der Dynamik von Polymeren in halbverdünnten und konzentrierten Lösungen, Schmelzen und Netzwerken mit den unterschiedlichsten Techniken beschäftigten, um Informationen über grundlegenden Diffusionsmechanismen von Makromolekülen zu erhalten. In Schmelzen und konzentrierten Lösungen, die aus sehr langkettigen Polymeren bestehen, sind es die intermolekularen Verhakungen, die langlebige, temporäre Netzwerkstrukturen zu bilden vermögen. Die dadurch entstehenden topologischen Behinderungen beeinflussen die Diffusion der Polymere signifikant. Eine Theorie zur Beschreibung des Transportmechanismus einer nicht angebundenen Kette in einem Netzwerk mit fixen Hindernissen stellt die Reptationstheorie nach DE GENNES dar.¹⁻⁴ Dieses Modell besagt, dass die Bewegung einer Polymerkette in einer röhrenartigen Anordnung erfolgt, die durch die topologischen Hindernisse von Nachbarketten aufgebaut wird. Demzufolge kann die Kette nur aus dieser Röhre herausdiffundieren, indem sie einen kurvenlinigen, durch diese Röhre vorgegebenen Pfad beschreibt. Diese Theorie wird für hochmolekulare Schmelzen und konzentrierte Lösungen als bestätigt angesehen.

Ein weitaus schwierigeres Problem stellt die Beschreibung der Dynamik in halbverdünnten Polymerlösungen dar. Zwar sind auch in diesem Lösungsregime die für dieses Modell benötigten Verhakungen vorhanden, jedoch existiert daneben ein sehr großer Anteil an Lösungsmittel von typischerweise mehr als 90%. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Dynamik der Makromoleküle neben den topologischen auch von hydrodynamischen Wechselwirkungen beeinflusst wird. Das Reptationsmodell wurde dahingehend erweitert, dass neben der Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Molmasse der diffundierenden Spezies M auch diejenige von den umgebenden Matrixpolymeren P und die Konzentration dieser Matrixpolymere c mitberücksichtigt werden. Somit existiert eine Voraussage für $D(M, P, c)$, die jedoch noch nicht für alle drei Parameter gleichzeitig für ein bestimmtes System bestätigt wurde. Somit bleiben aus experimenteller Sicht weitere offene Fragen bezüglich der Anwendbarkeit der Reptationsidee auf den Bereich der halbverdünnten Lösung, da sie zunächst nur topologische Gesichtspunkte mitbetrachtete.

Die einfachste Möglichkeit, die grundlegende Idee nach DE GENNES zu realisieren, ist die nicht angebundene Kette in einem Polymernetzwerk. Ist dieses Netzwerk engmaschig genug, so sollte dort ein Bewegungsmechanismus für die Polymerkette im Sinne der Reptation gefunden werden. Es stellt sich die Frage, wie sich die Dynamik ändert, wenn der Übergang von

der halbverdünnten Lösung (Sol) zum gequollenen Polymernetzwerk, dem Gel, erfolgt. Findet sich in beiden Systemen der gleiche Diffusionsmechanismus wieder, oder verhalten sich die Polymere in Lösungen mit Verhakungen und Gelen unterschiedlich? Dabei besteht die experimentelle Herausforderung zum einen darin, die Diffusion einer polymeren Sonde zu messen, und zum anderen den Übergang vom Sol zum Gel für ein und dasselbe System so zu realisieren, dass eine Untersuchung der Dynamik zu verschiedenen Stadien der Netzwerk-bildung möglich ist. Da die Reptationstheorie die Bewegung linearer, nicht verzweigter Polymere beschreibt, ist die Studie der Dynamik von polymeren Sonden mit anderen Architekturen, wie beispielsweise sternförmigen oder kugelförmigen Polymeren, ein zusätzlicher Aspekt, um die Idee der „reptierenden Kette“ weiter zu stützen oder zu erweitern.

Somit stellt das Gebiet der Polymerdynamik in halbverdünnten Lösungen und Gelen ein interessantes Forschungsfeld dar, bei dem durch weitere Modifizierung der Systemparameter, wie Sonden- und Matrixmaterial oder Lösungsmittel, die Annäherung an die ursprünglichen, idealen Annahmen von DE GENNES das Ziel ist. Damit sollte es möglich sein, das Modell der Diffusion für diese Systeme eingehender zu untersuchen.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Dynamik fluoreszenzmarkierter Sonden (Tracer) in Polymerlösungen und -gelen mittels „Fluorescence Recovery After Photobleaching“ (FRAP). Der Übergang vom Sol zum Gel soll dabei durch eine photochemische, polymeranaloge Vernetzungsreaktion erfolgen. Der besondere Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Vernetzungsreaktion in einfachster Weise durch Unterbrechung der Bestrahlung gestoppt werden kann. So ist es möglich, dass zu jedem Zeitpunkt der Vernetzung die Diffusionskoeffizienten der eingelagerten Sonden messbar sind. Desweiteren lässt sich der gesamte Sol-Gel-Prozess besser kontrollieren als bei beispielsweise radikalisch vernetzenden Copolymerisationen. Außerdem werden zusätzliche Komponenten in den zu untersuchenden Systemen, wie beispielsweise Vernetzermoleküle u.ä., bei der Verwendung photochemischer Reaktionen vermieden. Die hergestellten Gele sollen einen besonders homogenen Charakter besitzen, um generelle Aussagen bezüglich der Mobilität der Tracer treffen zu können. Die diffundierenden Tracer selbst haben unterschiedliche Molekülarchitekturen, damit auch dieser Einfluss auf die Diffusion in den verschiedenen Polymersystemen untersucht werden kann.

Die grundsätzliche Fragestellung lautet schließlich, inwieweit die Ideen der Reptationstheorie nach DE GENNES auf den Bereich der halbverdünnten Polymerlösungen und -netzwerke anwendbar und welche Beschränkungen oder Erweiterungen mit zu beachten sind.

Am Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal wurden dahingehend in den letzten Jahren einige Studien durchgeführt. LIU et al. untersuchten die Dynamik von Polystyrol (PS)-Tracern in Lösungen von PS in Toluol mit der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) und konnten mit ihren Ergebnissen die Ideen der Reptationstheorie stützen. SEIFFERT et al. bestimmten Diffusionskoeffizienten mittels „Fluorescence Recovery After Photobleaching“ (FRAP) von Polyacrylamid-Tracern in Hydrogelen, die mit einer photochemischen Vernetzungsreaktion dargestellt wurden.^{5,6} Ein Problem bei dieser Untersuchung war die breite Molmassenverteilung der copolymerisierten Polyacrylamid-Tracer, die somit keine molmassenspezifischen Aussagen erlaubten.

In dieser Arbeit sollen hauptsächlich eng verteilte PS-Standard-Polymere sowohl als Sonden- als auch als Matrixpolymere eingesetzt werden, um Informationen über die Abhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten von der jeweiligen Molmasse der fluoreszenzmarkierten Spezies zu erhalten. LIU et al. verwendeten Rhodamin B als Fluoreszenzfarbstoff für PS in Toluol. Dies bedarf jedoch eines hohen Funktionalisierungsgrades der PS-Ketten, da Rhodamin B in organischen Lösungsmitteln eine nicht-fluoreszierende Struktur bildet. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb ein anderer Farbstoff gewählt, um durch einen niedrigen Funktionalisierungsgrad die PS-Eigenschaften kaum bzw. gar nicht zu beeinflussen.

2. Theorie

2.1 Diffusion

2.1.1 Einleitung

Die Diffusion bezeichnet allgemein den Stofftransport in Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen aufgrund von Konzentrationsgradienten. Neben diesem Transport der Masse existieren noch weitere Transportgrößen wie Impuls, Energie oder elektrische Ladung. Diese Vorgänge sind unter den Begriffen innere Reibung, Wärmeleitung und elektrische Leitung bekannt. In dieser Arbeit geht es hauptsächlich um die Diffusion von Polymeren, deren Grundlagen kurz dargestellt werden. Dabei liegt das Augenmerk zunächst auf den allgemeinen Grundlagen der Diffusion. Danach erfolgt der Übergang zu verschiedenen Polymersystemen.

2.1.2 Die thermodynamische Sicht und das 1. Fick'sche Gesetz

Wird ein Mol einer Substanz von einem Ort mit dem chemischen Potential μ zu einem anderen Ort, an dem das chemische Potential $\mu + d\mu$ beträgt, transportiert, so kann das System im eindimensionalen Fall bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T folgende maximale Arbeit ausrichten:

$$dw = -Fdx = d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} dx \quad (1)$$

wobei F als thermodynamische Kraft angesehen wird und x eine Ortsvariable ist. F spiegelt das Bestreben des Systems wider, sich dem Zustand höchster Entropie anzunähern. Ersetzt man das chemische Potential μ in Gleichung (1) durch folgende Beziehung:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (2)$$

mit μ^0 dem chemischen Standardpotential, R der allgemeinen Gaskonstanten, T der Temperatur und a der Aktivität des gelösten Stoffes, so erhält man für die thermodynamische Kraft folgende Form:

$$F = -RT \left(\frac{\partial \ln a}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (3)$$

Die Aktivität geht bei idealen Lösungen in die Konzentration c über, weil der Aktivitätskoeffizient den Wert eins annimmt. Es ergibt sich nach Umstellen der Formel:

$$F = - \frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (4)$$

Diese Gleichung beschreibt die thermodynamische Kraft aufgrund eines Konzentrationsgradienten. Es ergibt sich ein Teilchenfluss J [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$], der proportional zum Gradienten $(\partial c / \partial x)$ ist. Daraus lässt sich das 1. FICK'sche Gesetz der Diffusion ableiten. Für den Fluss entlang eines zeitunabhängigen Konzentrationsgradienten gilt:⁷⁻¹⁰

$$J = - D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (5)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D . Ohne Beschränkung auf eine Dimension gilt ganz allgemein:

$$J = - D \text{ grad } c \quad (6)$$

2.1.3 Zeitabhängige Diffusionsprozesse und Diffusionswahrscheinlichkeit

Werden Prozesse betrachtet, bei denen der Konzentrationsgradient zeitabhängig ist, so wird das 2. FICK'sche Gesetz angewendet, das aus dem 1. Fick'schen Gesetz direkt abgeleitet werden kann. Es beschreibt den zeitlichen Verlauf der Konzentration in einem inhomogenen Bereich, zum Beispiel einer Lösung mit zugesetzter Substanz. Das 2. FICK'sche Gesetz lautet für den eindimensionalen Fall:^{7,9,10}

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7)$$

Für zwei- und dreidimensionale Diffusionsprozesse ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (8)$$

und

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (9 \text{ a})$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration, also eine Art Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung, ist um so größer, je größer die räumliche Änderung der Konzentration ist. Es handelt sich um eine Differentialgleichung 2. Ordnung, die linear und homogen ist. Sie beschreibt die natürliche Tendenz, inhomogene Verteilungen auszugleichen. Ein alternativer Ausdruck für Gleichung (9 a) ist folgende Schreibweise:¹⁰

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D \text{grad } c) \quad (9 \text{ b})$$

Zum Lösen der Differentialgleichung bedarf es geeigneter Randbedingungen. Es werden im folgenden nur Szenarien diskutiert, die für die vorliegende Arbeit relevant sind. Das Einbringen der diffundierenden Substanz in ein unendlich ausgeweitetes Medium soll durch einen scharfen DIRAC'schen Delta-Puls geschehen. Die Menge der diffundierenden Spezies ist während des gesamten Diffusionsprozesses endlich, und die Anzahl der Teilchen ist konstant. Für das Szenario, in dem die Substanz bei $t = 0$ komplett in die x-y-Ebene eingebracht wurde und die Diffusion nur in z-Richtung erfolgen kann, erhält man den Fall der eindimensionalen Diffusion und die Lösung des 2. FICK'schen Gesetz ist:^{7,9,10}

$$c(r, t) = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (10)$$

mit M der Gesamtmenge an diffundierenden Teilchen pro Fläche und r der Ortskoordinate mit $r = z$.

Erfolgt der Eintrag der betreffenden Substanz in Form einer Linie (entspricht einem unendlich schmalen Zylinder), so dass zweidimensionale Diffusion erwartet werden kann, gilt für die Lösung der Differentialgleichung:¹⁰

$$c(r, t) = \frac{M}{4(\pi Dt)} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (11)$$

mit M der Gesamtmenge pro Einheitslänge und $r = \sqrt{x^2 + y^2}$.

Das Szenario der dreidimensionalen Diffusion erreicht man, indem die Substanz punktförmig in das unendlich ausgedehnte Medium gebracht wird. Es gilt:¹⁰

$$c(r, t) = \frac{M}{8(\pi Dt)^{3/2}} e^{\frac{-r^2}{4Dt}} \quad (12)$$

mit M der Gesamtmenge an diffundierenden Teilchen und $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Allgemein ergibt sich für die Lösung der Diffusionsgleichung:

$$c(r, t) = \frac{M}{(4\pi Dt)^{d/2}} e^{\frac{-r^2}{4Dt}} \quad (13)$$

mit d der Dimensionalität der Diffusion. In Abbildung 1 sind Konzentrationsprofile für den in dieser Arbeit betrachteten zweidimensionalen Diffusionsprozess zu verschiedenen Zeiten dargestellt. Es handelt sich dabei um GAUß-förmige Profile mit der Standardabweichung $w = \sqrt{2Dt}$ bei einem Funktionswert, der dem $e^{-1/2}$ -ten Teil der Gesamtamplitude entspricht. Mit zunehmender Diffusionszeit sinkt die Amplitude und die Kurven verbreitern sich. Diese Verbreiterung der Konzentrationsprofile wird für die Auswertung der FRAP-Experimente genutzt.

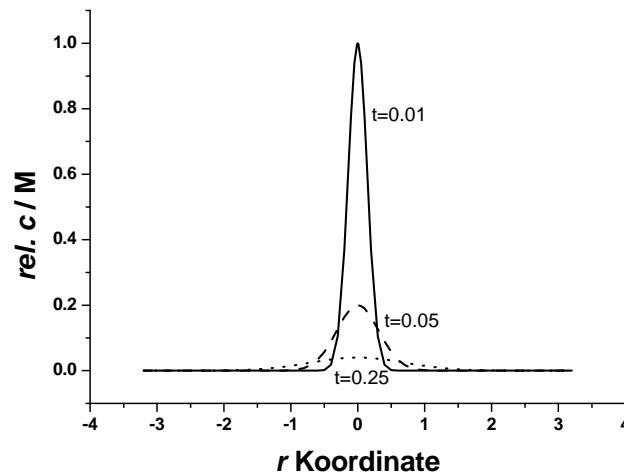


Abbildung 1 Konzentrationsprofile für die Diffusion, die von einer Zylinderquelle ausgeht ($d = 2$), zu drei verschiedenen Zeitpunkten. Die Ortskoordinate r ist so gewählt, dass r / \sqrt{Dt} ohne Einheit ist.⁹

Richtet man die Aufmerksamkeit auf ein einzelnes Teilchen, so stellt sich die Frage, mit welcher Wahrscheinlichkeit dieses Teilchen innerhalb einer Zeit t eine Strecke x durch Diffusion zurückgelegt hat. Ist $p(x)dx$ die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen in der Zeit t eine Entfernung vom Ausgangspunkt in das Intervall zwischen x und $x + dx$ zurückgelegt hat, so ergibt sich im Falle der eindimensionalen Diffusion:⁹

$$p(x)dx = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}} dx \quad (14)$$

Für das mittlere Verschiebungsqadrat des Teilchens in der Zeit t gilt:⁹

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x) dx \quad (15)$$

Durch Lösen des Integrals erhält man die Beziehung:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (16)$$

Mit dieser Formel kann eine Abschätzung über Diffusionsabstände gemacht werden. Außerdem kann durch logarithmische Auftragung des Verschiebungsquadrates gegen die Zeit mit Hilfe der Steigung eine Aussage getroffen werden, ob es sich bei der betrachteten Diffusion um normale oder anomale Diffusionsprozesse handelt.

2.1.4 Statistische Betrachtung der Diffusion - Die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung

Es werden nun eindimensionale, ungeordnete Bewegungen betrachtet. Dabei legen die Teilchen in der Zeit τ einen Sprung der Länge λ zurück. Ein solcher Sprungprozess erfolgt zufällig in positiver oder negativer x -Richtung. Die Teilchen können sich desweiteren nur in diskreten Abständen λ voneinander aufhalten. Somit gilt für die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen nach der Zeit t in einer Entfernung x vom Ursprung anzutreffen:⁷

$$p = \left(\frac{2\tau}{\pi t} \right)^{1/2} e^{\frac{-x^2\tau}{2\lambda^2 t}} \quad (17)$$

Die Form dieses Ausdrucks ähnelt den Lösungen der Diffusionsgleichung für das 2. FICK'sche Gesetz (siehe Gleichung (10)). Es liegt deshalb nahe, die Diffusion durch die Aneinanderreihung vieler kleiner zufälliger Sprünge auszudrücken. Durch Koeffizientenvergleich erhält man die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung:⁷

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau} \quad (18)$$

Diese Gleichung ähnelt sehr der Beziehung aus der Betrachtung der Diffusionswahrscheinlichkeit (vergl. Gleichung (16)). Sie ist die entscheidende Verbindung zwischen der mikroskopischen Beschreibung der Bewegung der Moleküle und dem Diffusionskoeffizienten als makroskopische Größe.

2.2 Dynamik in Polymersystemen

2.2.1 Polymerlösungen

Bevor die Dynamik in Polymersystemen erörtert wird, soll dargestellt werden, wie sich Polymerlösungen sinnvoll in ein verdünntes, halbverdünntes und konzentriertes Regime einteilen lassen. Polymere bestehen aus einer Aneinanderreihung von Monomeren, die durch chemische Bindungen verbunden sind und liegen zumeist kettenförmig vor. Aufgrund dieser Struktur und der zum Teil sehr hohen Molmassen ist ihr Verhalten gänzlich verschiedenen von niedermolekularen Molekülen. So nehmen Polymere meistens eine Knäuelkonformation an, deren Größe und Gestalt deutlich von der Umgebung beeinflusst wird.

In verdünnter Lösung existieren zwischen den gelösten Polymerknäueln keine bzw. geringe intermolekularen Wechselwirkungen, und der mittlere Abstand zwischen ihnen ist viel größer als ihre eigene Ausdehnung. Handelt es sich bei dem Lösungsmittel um ein für das Polymer gutes Lösungsmittel, so sind die Polymerketten maximal aufgeweitet. Die Gestalt der Polymere wird in verdünnter Lösung von Wechselwirkungen innerhalb des Knäuels, hervorgerufen durch das ausgeschlossene Volumen, bestimmt. Dabei handelt es sich um repulsive Wechselwirkungen zwischen den Monomereinheiten, das Knäuel weitet sich auf. Ursache dafür sind thermodynamische Interaktionen zwischen Polymer und Lösungsmittel. Ist das Lösungsmittel ein „Theta-Lösungsmittel“ für das betreffende Polymer, so gleichen sich aufgrund sterischer Effekte abstoßende und durch das Lösungsmittel nicht abgeschirmte anziehende Kräfte zwischen den Monomeren gerade aus, und das Knäuel findet sich in seiner idealen, ungestörten Konformation wieder (GAUß-Knäuel). Man spricht vom „Theta-Zustand“.

Bei Erhöhung der Polymerkonzentration beginnen die Knäuel ab einer bestimmten Konzentration zu überlappen. Diese Konzentration wird Überlappungskonzentration c^* (oder Volumenbruch $\phi^* = c^*/\rho$ mit ρ der Dichte des Polymers) genannt, und es gilt:¹¹

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi N_A R_g^3} \quad (19)$$

mit M_w dem Massenmittel der Molmasse, N_A der AVOGADRO-Konstante und R_g dem Gyrationradius des Polymers. Typischerweise geschieht dies bei einem Volumenbruch in der Größenordnung von $\phi \approx 0.01$, abhängig von der Natur des Polymers, seiner Molmasse und dem

Lösungsmittel.^{11,12} Ab dieser Konzentration tragen auch intermolekulare Wechselwirkungen des ausgeschlossenen Volumens zur Gestalt der Knäuel bei. Weitere Konzentrationserhöhung führt dazu, dass sich die Polymerketten gegenseitig durchdringen und verschlaufen. Durch diese intermolekularen Wechselwirkungen beginnen die Ketten, von der aufgeweiteten Struktur hin zu ihrer ungestörten Gestalt zu schrumpfen. Der in verdünnter Lösung vorhandene intramolekular repulsive Charakter einer einzelnen Polymerkette wird mit steigender Konzentration durch die Durchdringung mit anderen Ketten abgeschirmt (engl.: screening). Bei einer bestimmten Konzentration ϕ^* ist diese Abschirmung vollständig erfolgt, und die Knäuel liegen von diesem Punkt an bis hin zur Schmelze in ihrer ungestörten Form vor. Der Bereich von ϕ^* bis zu ϕ^+ wird als halbverdünnter Bereich bezeichnet, von ϕ^+ bis zur Schmelze spricht man von einer konzentrierten Lösung. Eine grobe Abschätzung für ϕ^+ ist $\phi \approx 0.1 - 0.2$.^{11,12} Der Begriff „halbverdünnt“ wird verwendet, da es sich dabei um eine Polymerlösung mit einem immer noch geringen Polymeranteil handelt, so dass es nicht sinnvoll erscheint, von einer konzentrierten Lösung zu sprechen. Trotz des geringen Anteils an Polymeren bestimmen das Polymer jedoch die grundlegenden physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Viskosität der Lösung, weshalb auch eine Beschreibung als verdünnte Lösung nicht zutreffend wäre. Abbildung 2 zeigt den Übergang von der verdünnten hin zur halbverdünnten Lösung.

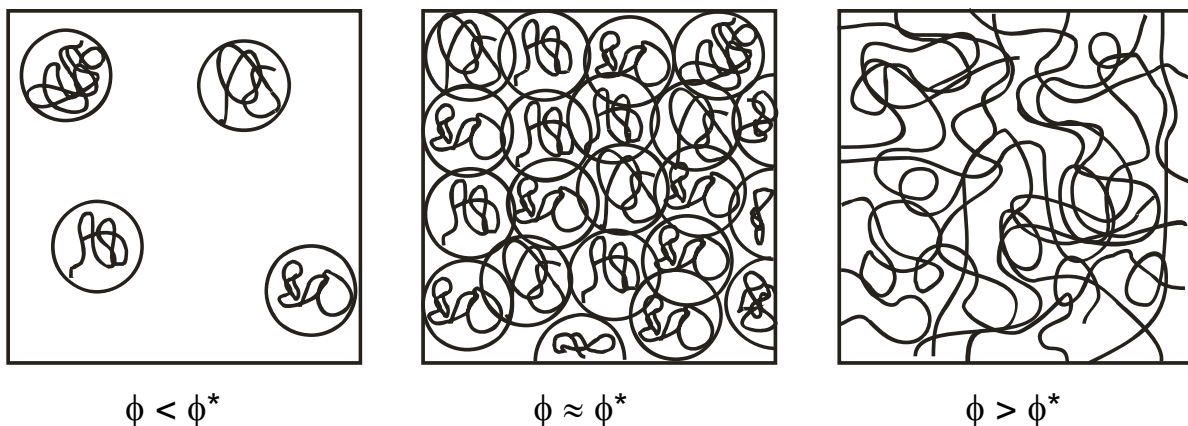


Abbildung 2 Verschiedene Lösungsbereiche für flexible Polymere: links: verdünnte Lösung, mitte: Überlappung der Polymerknäuel, rechts: halbverdünnte Lösung.¹³

2.2.1.1 Die Marginale-Lösungsmittel-Theorie

SCHAEFER, JOANNY und PINCUS entwickelten ein Modell zur Erweiterung der Beschreibung des halbverdünnten Lösungsbereichs für Polymere aufgrund der Probleme der Skalentheorie, die an ihre Grenzen stößt, sobald Makromoleküle eine endliche Größe und eine gewisse Steifigkeit besitzen.^{14,15} Bei der Skalen-Hypothese wird davon ausgegangen, dass eine bestimmte Eigenschaft X , wie beispielsweise der Diffusionskoeffizient oder die Korrelationslänge, in

halbverdünnten Lösungen einem Potenzgesetz der reduzierten Konzentration mit Exponent β folgen:¹¹

$$X(\phi) \approx X(0) \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^\beta \quad (20)$$

dabei bezeichnet $X(0)$ den Wert der Größe X für den Bereich der verdünnten Lösung. Nach der Skalentheorie sollte die Korrelationslänge ξ , die oberhalb der Überlappungskonzentration als eine charakteristische Länge angesehen werden kann, folgende Konzentrationsabhängigkeit zeigen:

$$\xi \sim \phi^{\frac{-\nu}{3\nu-1}} \quad (21)$$

mit ν dem FLORY-Exponenten. Die Korrelationslänge beschreibt die Distanz innerhalb derer hauptsächlich Monomer-Monomer-Wechselwirkungen desselben Polymers vorzufinden sind. Für das gute Lösungsmittel ($\nu = 0.588$) ergibt sich eine Abhängigkeit von $\xi \sim \phi^{-0.76}$ im halbverdünnten Bereich und im Theta-Regime gilt $\xi \sim \phi^{-1}$. Dies konnte experimentell nicht für alle Systeme gefunden werden.^{14,15} Ab einer bestimmten Konzentration muss nach SCHAEFER et al. deshalb ein Übergang von der halbverdünnten, guten Lösung hin zur halbverdünnten, *marginalen* Lösung stattfinden. In diesem marginalen Bereich existieren nur schwache ausgeschlossene Volumen-Effekte, das heißt, die Kette ist kaum gequollen und die binären Monomer-Monomer-Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Knäueln sind gering, sie sind aber die hauptsächlich vorhandenen Wechselwirkungen. Beschreiben lässt sich dieser Bereich mit einem „Mean-Field-Ansatz“. Voraussagen über die konzentrationsabhängigen Übergänge der verschiedenen Bereiche sind mit thermodynamischen Daten, wie z. B. dem FLORY-Wechselwirkungsparameter χ des jeweiligen Systems „Polymer-Lösungsmittel“ möglich.

Der Grad der Kettenaufweitung aufgrund ausgeschlossener Volumen-Effekte spielt eine entscheidende Rolle bei der Beschreibung halbverdünnter Lösungen. Eine Möglichkeit zur quantitativen Beschreibung des Quellungszustands liefert das „Blob“-Konzept. Durch Einführung der charakteristischen Länge ξ_T (thermische Blob-Größe) ist es möglich, den abrupten Übergang von der idealen zur gequollenen Kette zu beschreiben. Auf Längenskalen kleiner ξ_T befindet sich die Kette im idealen Zustand, da die thermische Energie größer ist als die Wechselwirkungen, die durch das ausgeschlossene Volumen hervorgerufen werden. Dabei sind die Parameter ν (effektives ausgeschlossenes Volumen = effektive 2-Körper-Wechselwirkungen, Theta-Bereich: $\nu = 0$) und s (Steifigkeitsindex, „rigidity factor“) von Bedeutung. Der „rigidity factor“ s ist dabei proportional zur Anzahl der Monomere in einem

KUHN-Segment. Um Lösungen von hochkonzentrierten Systemen zu beschreiben, wird zusätzlich w_{theta} als Parameter zur Beschreibung der effektiven 3-Körper-Wechselwirkungen eingeführt, der im Theta-Bereich Anwendung findet.

Abhängig von s findet man zwei verschiedene Bereiche für die halbverdünnte Lösung: Leicht oberhalb der Überlappungskonzentration ($\phi > \phi^*$) ist das System noch stark gequollen und die Skalentheorie kann angewendet werden, um die konzentrationsabhängige Korrelationslänge zu beschreiben. Mit steigender Konzentration wird jedoch die Quellung durch Screening-Effekte überlappender Nachbarketten mehr und mehr zurückgedrängt, bis Längenskalen erreicht werden, die vergleichbar sind mit ξ_T . Es muss nun die Statistik der idealen Kette angewendet werden. Die Konzentration ϕ^- bezeichnet den Übergang zum „marginalen“ Bereich ($\phi^- < \phi < \phi^+$). Immer noch herrschen nur 2-Körper-Wechselwirkungen, aber die Kette verhält sich im Großen und Ganzen auf allen Längenskalen ideal. Bei weiterer Konzentrationserhöhung treten 3-Körper-Wechselwirkungen auf und der Theta-Bereich wird erreicht ($\phi > \phi^+$).

Durch die Einführung des marginalen Bereichs ändert sich die Konzentrationsabhängigkeit der Korrelationslänge beim Verlassen des halbverdünnten, guten Lösungsregimes wie folgt:

- halbverdünnt, gut

$$\xi \sim \phi^{-3/4} v^{-1/4} s^{-1/4} \quad (22)$$

- halbverdünnt, marginal

$$\xi \sim \phi^{-1/2} v^{-1/2} s^{3/2} \quad (23)$$

- Theta-Regime

$$\xi \sim \phi^{-1} w_{\text{theta}}^{-1/2} s^2 \quad (24)$$

In der marginalen Region ergibt sich nach SCHAEFER et al. ein $\xi \sim \phi^{-0.5}$ - Verhalten. Abbildung 3 zeigt schematisch die Konzentrationsabhängigkeit der Korrelationslänge für die verschiedenen Bereiche.

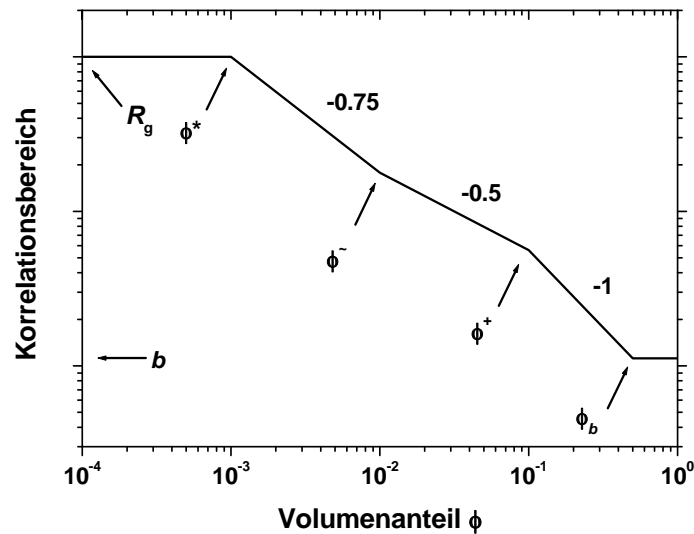


Abbildung 3 Schematische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Korrelationslänge für den halbverdünnten, guten Bereich, den halbverdünnten, marginalen Lösungsbereich und für das Theta-Regime.¹⁴

Nach SCHAEFER et al. lassen sich die verschiedenen Lösungsregime für Polymer-Lösungsmittel-Systeme also wie folgt einteilen:

- Verdünnte Lösung
- Halbverdünnte, gute Lösung
- Halbverdünnte, marginale Lösung
- Theta-Bereich

Der konzentrierte Bereich beginnt für SCHAEFER et al. erst bei ϕ_b . Ab diesem Volumenanteil entspricht die Korrelationslänge der Persistenzlänge b und es existiert keine weitere Konzentrationsabhängigkeit von ξ .

2.2.2 Dynamik in unverschlaufen („unentangled“) Systemen

2.2.2.1 Das ROUSE-Modell

Das ROUSE-Modell war das erste erfolgreiche Modell zur Beschreibung der Dynamik von Polymeren.¹⁶ Eine makromolekulare Kette besteht bei dieser Vorstellung aus N Kugeln, die durch Federn verbunden sind. Die Kugeln können nur mittels dieser Federn mit ihren Nachbarkugeln wechselwirken. Jeder Kugel wird ein eigener, unabhängiger Reibungskoeffizient ζ zugesprochen, und das entsprechende Lösungsmittel durchspült die Polymerkette problemlos.

Mit diesen Annahmen gilt für den Diffusionskoeffizienten der ROUSE-Kette folgende Beziehung:¹³

$$D_R = \frac{k_B T}{N \zeta} \quad (25)$$

mit k_B der BOLTZMANN-Konstante. In einer charakteristischen Zeit, der ROUSE-Zeit τ_R , diffundiert das Polymer gerade um den Betrag seines End-zu-End-Abstandes R :

$$\tau_R \approx \frac{\zeta}{k_B T} N R^2 \quad (26)$$

Auf Zeitskalen, die kürzer als die ROUSE-Zeit sind, verhält sich das Polymer viskoelastisch und subdiffusives Verhalten wird beobachtet; auf Zeitskalen größer als τ_R zeigt es normales diffusives Verhalten. Die Relaxationszeit τ_0 einer einzelnen Kugel entspricht der Zeit, in der ein KUHN-Segment Bewegungen in der Größenordnung seiner Ausdehnung ausführt:

$$\tau_0 = \frac{\zeta l^2}{k_B T} \quad (27)$$

mit l der Größe der die Kugeln verbindenden Federn, also dem Abstand der Kugeln.

Für die ROUSE-Zeit ergibt sich schließlich die folgende Abhängigkeit von der Molmasse bzw. dem Polymerisationsgrad:

$$\tau_R \approx \tau_0 N^{1+2\nu} \quad (28)$$

mit dem FLORY-Exponenten ν . Für eine Polymerkette in einem guten Lösungsmittel beträgt der FLORY-Exponent $\nu = 0.588$ und somit gilt: $\tau_R \sim N^{2.176}$. In einem Theta-Lösungsmittel ($\nu = 0.5$) besitzt das Knäuel ideale Konformation und für die ROUSE-Zeit ergibt sich eine N^2 -Abhängigkeit. Generell finden sich bei der Betrachtung der ROUSE-Kette drei zu unterscheidende Zeitdomänen. Für Zeiten kleiner als τ_0 verhält sich das Polymer elastisch und bewegt sich nicht. Für Beobachtungszeiten, die größer als die ROUSE-Zeit τ_R sind, zeigt die Kette normales diffusives Verhalten. Für Zeiten, die zwischen den beiden charakteristischen Zeiten liegen, verhält sich das Polymer viskoelastisch und zeigt keine Schwerpunktsdiffusion.

2.2.2.2 Das ZIMM-Modell

Das ROUSE-Modell vernachlässigt hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den Monomeren. Diese sind aber in verdünnter Lösung sehr stark und beeinflussen die Dynamik der Kette. Bewegt sich ein Polymerknäuel, so schleppt es Lösungsmittelmoleküle mit, die sich in dem hydrodynamischen Volumen des Polymers befinden. Das Modell, das die Dynamik einer Polymerkette unter Berücksichtigung hydrodynamischer Wechselwirkungen betrachtet, ist das ZIMM-Modell.¹⁷ ZIMM behandelt das hydrodynamische Volumen des Polymers mitsamt den darin befindlichen und mit den Monomeren gekoppelten Lösungsmittelmolekülen als einen starren Festkörper, der sich in einer Lösung bewegt. Im Gegensatz zum ROUSE-Modell, sind die Lösungsmittelmoleküle nicht in der Lage, das Knäuel zu durchspülen. Dieser Unterschied zwischen den beiden Modellvorstellungen ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt.

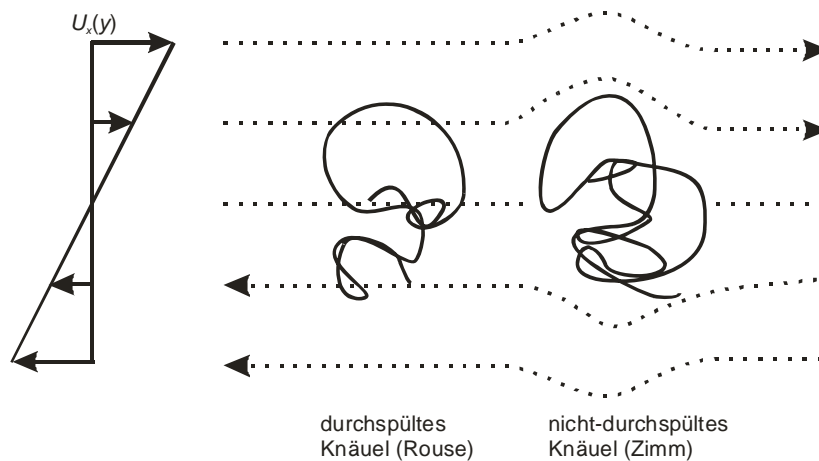


Abbildung 4 Von Lösungsmittel durchspültes und unpenetrierbares Knäuel. Strömungslinien bei kleinem Scherfluss mit der Geschwindigkeit $U_x(y)$ in x-Richtung in verdünnter Lösung.¹²

Der wirksame Reibungskoeffizient ergibt sich nach dem STOKES-Gesetz als Produkt aus Viskosität des Lösungsmittels und der Größe des Knäuels. Für den Diffusionskoeffizienten nach ZIMM gilt:¹³

$$D_Z \approx \frac{k_B T}{\eta_s N^v} \quad (29)$$

Und für die ZIMM-Zeit τ_Z erhält man:

$$\tau_Z \approx \tau_0 N^{3v} \quad (30)$$

Die ZIMM-Zeit hat in verdünnter Lösung eine schwächere Abhängigkeit von der Kettenlänge als die ROUSE-Zeit. Dies bedeutet, dass die Bewegung einer Kette nach ZIMM im Vergleich zum ROUSE-Modell einen niedrigeren Reibungswiderstand zeigt und somit schneller ist.

2.2.2.3 Halbverdünnte, nicht-verschlaufte („unentangled“) Systeme

Das ROUSE- und das ZIMM-Modell beschreiben Grenzfälle von Polymersystemen. In verdünnten Lösungen müssen bei Betrachtungen der Dynamik hydrodynamische Wechselwirkungen mit herangezogen werden. Somit beschreibt das ZIMM-Modell die Gegebenheiten in verdünnter Lösung. Dagegen sind diese hydrodynamischen Wechselwirkungen in Schmelzen abgeschirmt. Besteht die Schmelze aus kurzkettigen, unverschlaufenen Polymeren wird das dynamische Verhalten durch das ROUSE-Modell beschrieben.

Für Systeme oberhalb der Überlappungskonzentration lassen sich diese beiden Arten der Dynamik durch die hydrodynamische Korrelationslänge ξ_h separieren. Auf Größenskalen, die kleiner als die hydrodynamische Korrelationslänge sind, wird die Dynamik durch das ZIMM-Modell gut beschrieben, weil in diesem Bereich die hydrodynamischen Wechselwirkungen dominieren. Dahingegen sind diese Wechselwirkungen oberhalb von ξ_h durch umgebende Nachbarketten abgeschirmt, und das ROUSE-Modell ist das geeignete Modell für die Beschreibung der dynamischen Prozesse.

Für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in halbverdünnten, nicht-verschlaufenen Polymerlösungen ergibt sich ein Skalengesetz:¹³

$$D \approx \frac{k_B T}{\eta b} \phi^{\frac{-(1-\nu)}{3\nu-1}} \frac{1}{N} \quad (31)$$

mit b der Persistenzlänge. Im guten Lösungsmittel ergibt sich ein Exponent von $(1-\nu)/(3\nu-1) = 0.5$ und im Theta-Lösungsmittel ist $(1-\nu)/(3\nu-1) = 1$. Mit Hilfe der Überlappungskonzentration und dem Diffusionskoeffizienten nach ZIMM ergibt sich folgende Vereinfachung:¹³

$$D \approx D_Z \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^{\frac{-(1-\nu)}{3\nu-1}} \quad (32)$$

2.2.3 Dynamik in verschlauften („entangled“) Systemen

2.2.3.1 Röhrenmodell nach EDWARDS

In hochmolekularen Polymerschmelzen überlappen die Ketten nicht nur, sondern sie sind in der Lage sich gegenseitig zu verschlaufen und zu verhaken. Es bilden sich topologische Behinderungen aus, die die Eigenschaften der Polymerschmelze wesentlich beeinflussen. Diese räumlichen Behinderungen werden unter dem Begriff „Entanglements“ zusammengefasst. Jedoch ist bis heute unklar, wie dieses Phänomen der Verschlaufung wirklich aussieht. EDWARDS entwickelte 1967 ein Modell zur Beschreibung der Verhältnisse, die eine Kette aufgrund der Entanglements erfährt; das Röhrenmodell (engl.: tube model).¹⁸ Betrachtet wird eine Kette, die umgeben ist von vielen anderen Ketten, die durch Verhakungen und Verschlaufungen die Bewegung der einzelnen Kette maßgeblich behindern. Diese eingeschränkte Beweglichkeit kann durch ein quadratisches Potential formuliert werden, das auf jedes einzelne Monomer der Kette wirkt. Die Minima dieser quadratischen Funktion beschreiben einen Verlauf, der als primitiver Pfad („Primitive Path“) bezeichnet wird. Anschaulich erklären lässt sich das Modell, indem sich die Kette in einer hypothetischen Röhre befindet, die durch die Entanglements aufgebaut wird. Der primitive Pfad bildet als Potentialmulde das Zentrum dieser Röhre (Abbildung 5).

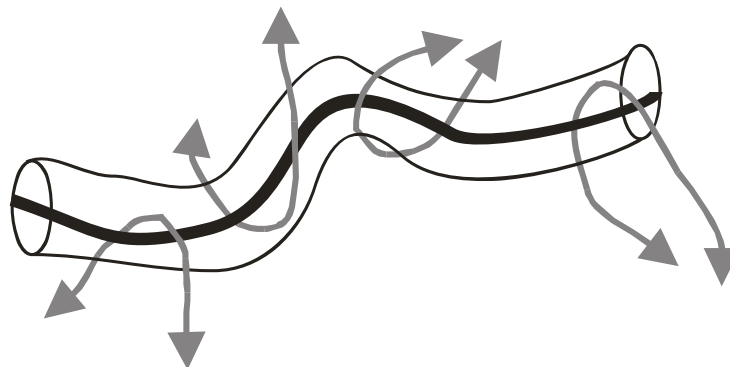


Abbildung 5 Schema der durch Verschlaufungen (Entanglements) entstandenen Röhre mit primitivem Pfad (schwarze Linie).

2.2.3.2 Das Reptationsmodell

Das Reptationsmodell ist eine Theorie zur Beschreibung der Dynamik von Polymerketten in hochverschlauften Systemen. Auf Grundlage des Röhrenmodells von Edwards entwickelte DE GENNES 1971 ein Modell für die Diffusion einer nicht angebundenen Kette in einer Ansammlung von Hindernissen, wie sie in einem Polymernetzwerk oder hochverschlauften Schmelzen vorkommen können.¹ Dieses Szenario ist in Abbildung 6 dargestellt. Später erweiterte DE GENNES seine Ideen auf den Bereich der Lösungen.²⁻⁴ Aufgegriffen und weitergeführt wurde diese Theorie von DOI, der 1974 auf Basis der Ideen von EDWARDS und

DE GENNES die Dynamik und die viskoelastischen Eigenschaften von konzentrierten Polymerlösungen diskutierte.¹⁹⁻²¹

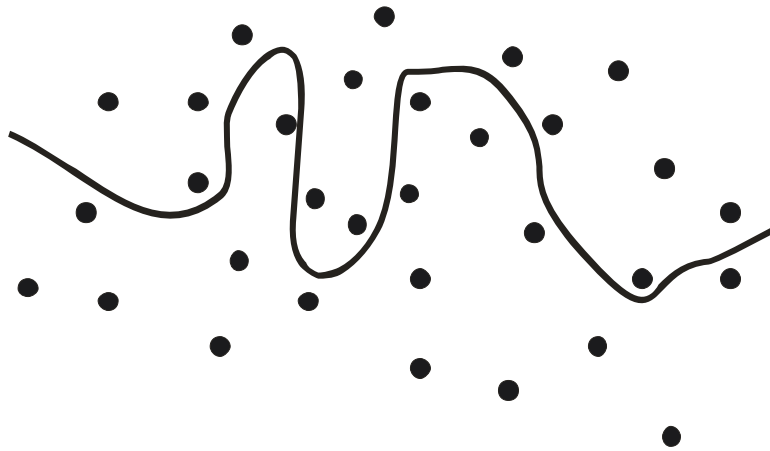


Abbildung 6 Eine nicht-angebundene Kette in einer Anordnung von festen Hindernissen.⁴

Bei der Beschreibung der losen Kette in einer Anordnung von festen Hindernissen reduzierte DE GENNES somit das Problem der Beschreibung vieler sich bewegender Ketten in einer Schmelze auf das einer einzelnen sich bewegenden Kette. Das Netzwerk, das die topologischen Hindernisse und somit die Röhre für die Kette aufbaut, wird als starr und unbeweglich angenommen. Der Durchmesser a der hypothetischen Röhre soll klein im Verhältnis zur Gesamtgröße der Kette sein. Die Bewegung einer Polymerkette in solch einer Röhre erfolgt als Diffusion kleiner Schlaufen entlang der Kontur des Polymers und somit entlang des primitiven Pfads. Diese Art der Bewegung erinnert an die kriechende Fortbewegung eines Reptils im Unterholz und wurde von DE GENNES als Reptation bezeichnet. Das Prinzip der Reptation ist in Abbildung 7 gezeigt.

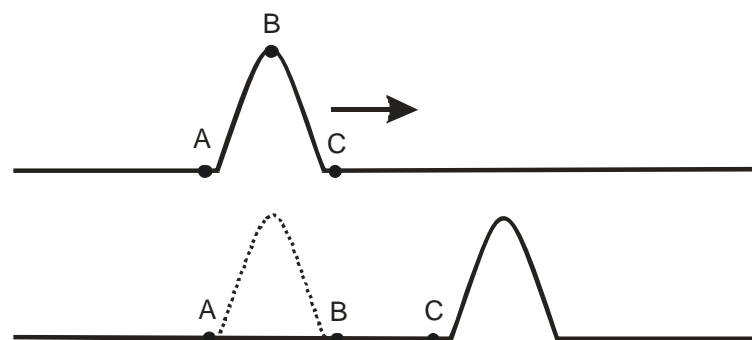


Abbildung 7 Prinzip der Reptation nach DE GENNES.⁴

Die Beweglichkeit der Kette entlang der Röhre ist nicht behindert, nur transversale Bewegungen sind verboten. Abbildung 8 stellt dar, wie sich die Kette durch Reptationsbewegung aus ihrer anfänglichen Röhre herausbewegt.

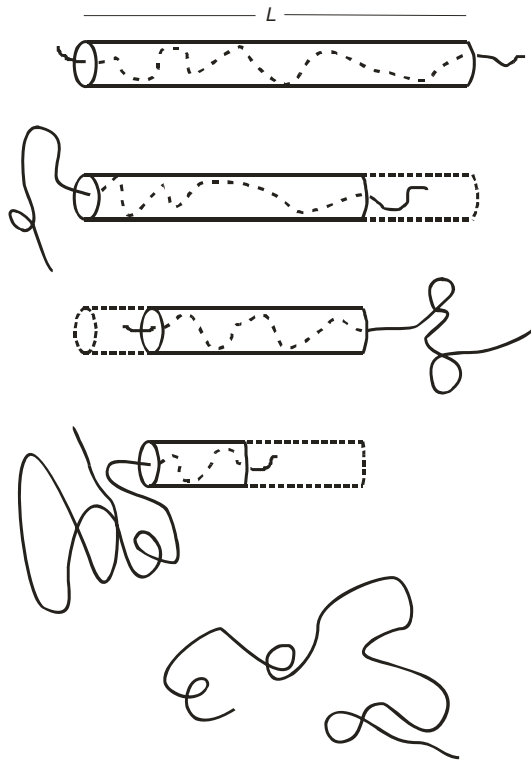


Abbildung 8 Eine Kette reptiert aus ihrer anfänglichen Röhre mit der Länge L . Dargestellt sind verschiedene Zeitpunkte des Reptationsprozesses.²²

Innerhalb dieser Röhre verhält sich das Polymer wie eine ROUSE-Kette, und es gilt:

$$D^* \sim \frac{1}{N} \quad (33)$$

mit D^* dem Diffusionskoeffizienten, der die Bewegung der Kette auf dem krummlinig primitiven Pfad beschreibt.

Die Länge L der Röhre nach EDWARDS ist proportional zur Länge der sich darin befindenden Polymerkette. L ist dabei aber viel kürzer als die eigentliche Konturlänge der Kette. Die Zeit, die ein Makromolekül benötigt, um einmal seine Röhre zu verlassen, die Reptationszeit τ_{rep} , ergibt sich zu:

$$\tau_{\text{rep}} \sim \frac{L^2}{D^*} \sim \frac{N^2}{N^{-1}} \sim N^3 \quad (34)$$

Die Relaxationszeit hängt somit kubisch von der Molmasse des diffundierenden Polymers ab. Dieser Zusammenhang hat direkten Einfluss auf die Molmassenabhängigkeit der Viskosität von Polymerlösungen und -schmelzen, da $\tau_{\text{rep}} \sim \eta$. Die N^3 -Abhängigkeit wird allerdings bei

Polymerschmelzen nicht gefunden. Experimentell ergibt sich der Zusammenhang $\eta \sim N^{3.4}$. Dies liegt in den idealisierten Annahmen der Reptationstheorie begründet.

Für die Schwerpunktsdiffusion der Kette, die sich einmal aus ihrer anfänglichen Röhre heraus bewegt hat, gilt folgende Überlegung:^{12,13,23}

$$D \sim \frac{R^2}{\tau_{\text{rep}}} \sim \frac{\left(N^{1/2}\right)^2}{N^3} \sim N^{-2} \quad (35)$$

Dies ist ein zentrales Ergebnis der Reptationstheorie. Der Diffusionskoeffizient in verschlauften Systemen ist invers proportional zum Quadrat der Molmasse der „reptierenden“ Kette. Längere Ketten benötigen eine längere Zeit, um einmal die Röhre zu verlassen, als kürzere Ketten. Ihre Relaxationszeit ist größer. Somit erniedrigt sich der Diffusionskoeffizient.

Diese Betrachtungen basieren auf vielen in realen Systemen nicht haltbaren Annahmen. Zum einen wird davon ausgegangen, dass sich die benachbarten Ketten, die die topologischen Hindernisse aufbauen, selbst nicht bewegen können. Zum anderen wird die Länge der Röhre L als konstant angesehen. Zusätzlich werden jegliche Fluktuationen der Kettensegmentdichte entlang der Röhre vernachlässigt. Trotzdem konnte die N^{-2} -Abhängigkeit, und somit die Reptationstheorie, für viele hochmolekulare Schmelzen bestätigt werden, wie später noch gezeigt werden soll.

2.2.3.3 Reptation in halbverdünnter Lösung

Ein weitaus schwierigeres Problem stellt die Übertragung der Ideen der Reptationstheorie auf halbverdünnte Lösungen dar. Eine grundlegende Voraussetzung ist das Vorhandensein von Entanglements, die ein temporäres Netzwerk aufbauen durch das sich eine Kette bewegen muss. Diese treten zwar schon bei der Überlappungskonzentration ϕ^* der Polymerknäuel auf, jedoch sind sie noch nicht elastisch aktiv, das heißt, diese Verschlaufungen bilden noch keine effektiven topologischen Hindernisse aus. Dies geschieht erst bei höheren Konzentrationen. Es wird dafür die sogenannte Entanglement-Konzentration ϕ_e eingeführt. Das ist die Konzentration, oberhalb derer elastisch aktive Verschlaufungen ausgebildet werden. Typischerweise gilt für die Entanglement-Konzentration $\phi_e \approx 3 - 5 \phi^*$.¹¹ Diesen Zusammenhang erhält man beispielsweise bei der Untersuchung der Molmassenabhängigkeit der Viskosität. Beim Überschreiten von ϕ_e findet man eine Änderung der M -Abhängigkeit. Ebenso erscheint das gummielastische Plateau des elastischen Moduls $G'(\omega)$ halbverdünnter Polymerlösungen erst oberhalb der Entanglement-Konzentration.¹¹ Es existiert offensichtlich ein halbverdünnter, nicht verschlaurter Bereich bei

Polymerlösungen auch wenn die Molmasse des Polymers größer ist, als die für die Ausbildung von Verschlaufungen benötigte kritische Molmasse (M_c).

Für Systeme mit $\phi > \phi_e$ wurde die Reptationstheorie mit der Skalentheorie kombiniert. Um den Diffusionskoeffizienten für die Reptation in halbverdünnten Lösungen vollständig zu charakterisieren, müssen neben der Molmasse M der „reptierenden“ Kette auch die Konzentration c der Matrix und die Molmasse P der Matrix mit betrachtet werden. Hierbei wird explizit der Fall einbezogen, dass sich die Molmasse der reptierenden Polymerkette, M , von der Molmasse der sie umgebenden Matrix-Kette, P , unterscheidet. Für die Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten von den unterschiedlichen Parametern im guten Lösungsmittel ergibt sich:^{3,11}

$$D \sim M^{-2} c^{-1.75} P^0 \quad (36)$$

und für das Theta-Lösungsmittel:

$$D \sim M^{-2} c^{-3} P^0 \quad (37)$$

wobei die Abhängigkeit von der Matrix-Molmasse, P , nicht explizit in der Publikation von DE GENNES erwähnt wurde.

Die M^{-2} -Abhängigkeit folgt direkt aus den Überlegungen der Reptationstheorie. Ebenso die P^0 -Abhängigkeit, da die Matrix ein temporäres Netzwerk aufbaut, dessen Netzwerkparameter, wie Maschenweite oder Radius der EDWARDS-Röhre, molmassenunabhängig sind.

Für den halbverdünnten, marginalen Lösungsbereich ergibt sich nach SCHAEFER folgende Abhängigkeit:^{24,25}

$$D \sim M^{-2} c^{-k} P^0 \quad (38)$$

mit $2.5 < k < 2.75$

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten liegt demnach zwischen derjenigen in der halbverdünnten, guten Lösung und der im Theta-Bereich.

2.2.3.4 „Constraint Release“ und Konturlängenfluktuationen als zusätzliche Relaxationsprozesse in verschlauften Systemen

Bei der ursprünglichen Reptationstheorie wird davon ausgegangen, dass es sich um permanente topologische Hindernisse handelt, die die Diffusion einer eingelagerten Kette auf die Bewegung entlang einer EDWARDS-Röhre beschränken. Dies ist der Fall für permanente Netzwerke und Gele. Hochmolekulare Schmelzen bilden zumindest sehr langlebige, temporäre Netzwerkstrukturen, so dass auch sie auf bestimmten Zeitskalen als permanent betrachtet werden können. Handelt es sich um Schmelzen, die aus kürzeren Ketten bestehen, so werden die topologischen Hindernisse durch Nachbarketten gebildet, die ebenso entlang ihrer entsprechenden Röhren diffundieren. Das bedeutet, dass die topologischen Behinderungen nicht mehr als langlebig charakterisiert werden können, sondern gewisse Fluktuationen zeigen. Während einige Nachbarketten durch Diffusion die Behinderungen auflösen, bauen andere sie wieder auf. Dabei bleibt die mittlere Anzahl an Hindernissen konstant. Dieser Austausch von Nachbarketten und deren topologischen Behinderungen modifiziert die Röhre, die ein bestimmtes Polymer erfährt. Dieser Prozess wird als „Constraint Release“ oder „Tube Renewal“ bezeichnet.¹² Dieser Mechanismus ist charakterisiert durch eine ROUSE-artige Bewegung der EDWARDS-Röhre und des primitiven Pfads. Es ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten D_{CR} eines Tracers mit der Molmasse M in einem System bestehend aus Matrixpolymeren mit Molmasse P folgende Abhängigkeit von der Relaxationszeit durch Reptation (τ_{rep}) und der Relaxation der sich durch „Constraint Release“ modifizierenden Röhre (τ_{tube}):¹³

$$D_{CR} \approx \frac{R^2}{\tau_{rep}} + \frac{R^2}{\tau_{tube}} \quad (39)$$

Daraus ergibt sich mit einer Konstante α_{CR} :¹²

$$D_{CR} = D \left[1 + \alpha_{CR} \frac{MM_e^2}{P^3} \right] \quad (40)$$

wobei α_{CR} eine Größe ist, die die Anzahl an topologischen Behinderungen beinhaltet, die durch Kettensegmente der Matrix hervorgerufen werden und M_e ist die Molmasse zwischen zwei Entanglements. D entspricht dem Diffusionskoeffizienten für den Fall der reinen Reptation nach Gleichung (35).²⁶

Man erkennt, dass jeweils der schnellere Prozess die Diffusion des Tracers kontrolliert. Die Relaxationszeit der Röhre ist bei langkettigen Schmelzen sehr groß und bei Netzwerken im Idealfall unendlich, so dass der zweite Term in Gleichung (39) wegfällt (entsprechend fällt auch

der zweite Term in Gleichung (40) weg). Verkleinert man andererseits die Molmasse der Matrix, so wächst der Einfluss des jeweiligen zweiten Terms in den Gleichungen (39) und (40) und Constraint Release-Effekte dominieren die Diffusion.

Bei dem beschriebenen Prozess handelt es sich um einen Vorgang, der auf einer großen Zahl an Ketten basiert. Die pure Reptation hingegen ist ein Mechanismus, der nur durch eine einzelne Kette charakterisiert ist.

Ein weiterer Relaxationsprozess ist ebenso eine Eigenschaft einer einzelnen Kette und liegt in der Fluktuation der Konturlänge begründet. Dabei spielen die zufälligen Bewegungen der Monomere an den Enden der Röhre die entscheidende Rolle. Sie führen zu einer fortwährenden Änderung der Länge der beschränkenden Röhre, was nach Doi zu einer partiellen Spannungsrelaxation führt.²⁷ Dabei werden an den Enden topologische Behinderungen aufgelöst oder auch neu gebildet. Auch dieser Relaxationsprozess muss bei der Untersuchung verschlauerter Systeme mitberücksichtigt werden, kann allerdings bei sehr langen Tracerpolymeren vernachlässigt werden.²⁸ Abbildung 9 zeigt schematisch die verschiedenen Konkurrenzprozesse.

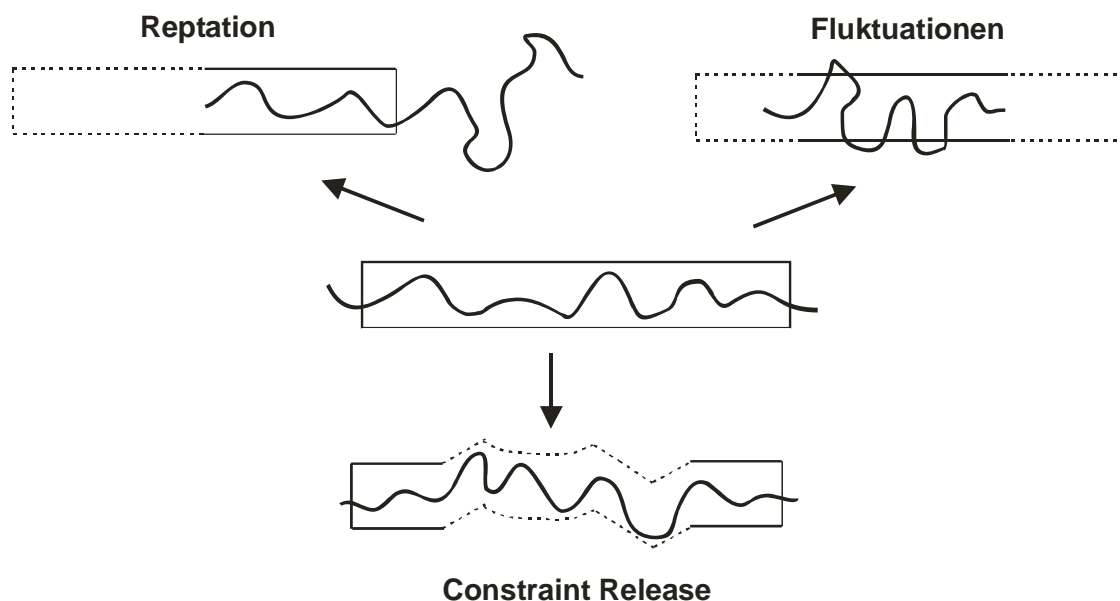


Abbildung 9 Konkurrierende Mechanismen für die Relaxation durch Reptation, Konturlängenfluktuation und „Constraint Release“.²²

2.2.4 Diffusion von sternförmigen Polymeren

Die Architektur der Tracer sollte ganz entscheidend deren Dynamik in verschlauften Polymerlösungen beeinflussen. Bei den bisher betrachteten Systemen handelte es sich um lineare, unverzweigte Polymerketten. Zusätzlich sollen sternförmige Tracer untersucht werden, da bei ihnen keine Bewegung im Sinne der Reptation möglich sein sollte. Würde die Reptation ebenso für Polymersterne gelten, so müsste ein Stern mit f Armen insgesamt $f-1$ Arme entlang

der Röhre eines einzelnen Arms hindurchziehen. Dies würde die Entropie des Sternpolymers deutlich herabsetzen und wäre somit ein sehr unwahrscheinlicher Mechanismus. Man nimmt deshalb an, dass ein Sternpolymer mit seinem Zentrum in einer Masche eines Netzwerks sitzt und die Diffusion dadurch erfolgt, dass nach und nach einzelne Arme „zurückgezogen“ werden (Abbildung 10).^{13,29}

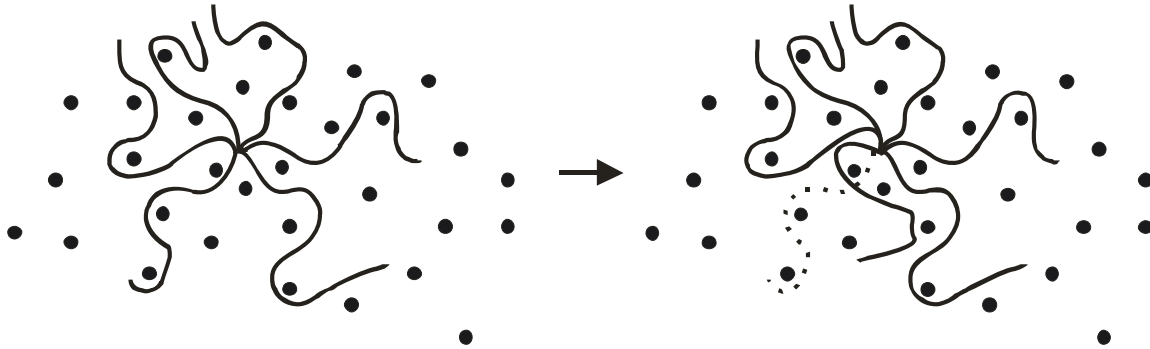


Abbildung 10 Einziehen eines Arms und Ausbildung einer neuen Konformation eines Polymersterns mit sechs Armen. Die Punkte stellen permanente, topologische Behinderungen dar.

Dieser Prozess führt zu großen Fluktuationen der EDWARDS-Röhre der einzelnen Arme. RUBINSTEIN vergleicht diese Art der Fortbewegung mit einem Kraken, der sich in einem Fischernetz befindet. Das Zurückziehen der Arme führt zu Konformationen, die entropisch ungünstig sind. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess kann deshalb mit einer BOLTZMANN-Verteilung beschrieben werden. Für die Wahrscheinlichkeit, den primitiven Pfad auf die Länge $L = 0$ zu reduzieren, gilt:¹³

$$p(N,0) \sim \exp\left(-\frac{\gamma}{2} \frac{N_a}{N_e}\right) \quad (41)$$

mit N_a dem Polymerisationsgrad eines Arms, N_e der Anzahl an Monomer-Einheiten eines Netzwerkstranges und γ einer dimensionslosen Größe, die einer effektiven Federkonstante entspricht. Die Wahrscheinlichkeit hängt somit vor allem von der Anzahl an Entanglements pro Arm N_a/N_e ab.^{13,29}

Für die Diffusion eines Polymersterns von einer Netzwerkzelle zur nächstliegenden Nachbarzelle wird eine Art Hopping-Mechanismus angenommen. Während lineare Polymere in ihrer Relaxationszeit eine Distanz in der Größenordnung ihrer eigenen Ausdehnung zurücklegen, schaffen es die Polymersterne gerade einmal mit ihrem Zentrum in eine Nachbarzelle zu wandern. Das entspricht der Größenordnung des Durchmessers a einer EDWARDS-Röhre. Aus diesem Grund ist die Diffusion von Polymersternen im Vergleich zu linearen Ketten mit vergleichbarer Molmasse um ein Vielfaches langsamer, solange es sich um

hochverschlaufte Systeme handelt. Die charakteristische Relaxationszeit für Sterne entspricht der Zeit, um einen Arm zurückzuziehen (τ_{arm}). Für den Diffusionskoeffizienten kann folgende Beziehung aufgestellt werden:¹³

$$D \approx \frac{a^2}{\tau_{\text{arm}}} \sim \left(\frac{N_a}{N_e} \right)^{-5/2} \cdot \exp \left(-\frac{\gamma}{2} \frac{N_a}{N_e} \right) \quad (42)$$

Auch für die Diffusion ist die Anzahl der Entanglements pro Arm der wichtigste Parameter. Dagegen hat die Anzahl der Arme einen wesentlich geringeren Einfluss, als in früheren Theorien angenommen. Zunächst dachte man, dass die Diffusion von Sternen nur erfolgen kann, wenn alle Arme bis auf zwei simultan zurückgezogen werden, um eine lineare Gestalt anzunehmen. Jedoch wurde in den folgenden Jahren eine wesentlich schwächere Abhängigkeit der Dynamik von der Armzahl gefunden und festgestellt, dass die Anzahl an Entanglements pro Arm die entscheidende Größe darstellt.³⁰

Die vorgestellten Überlegungen gelten ausschließlich für die Diffusion in hochverschlaufenen Systemen, wie beispielsweise Polymerschmelzen oder Gelen. In verdünnter Lösung sollten die Sterne genau wie die linearen Polymere eine Diffusion entsprechend der STOKES-EINSTEIN-Gleichung zeigen. In dieser Arbeit werden Untersuchungen zur Diffusion von sternförmigen Polymeren in halbverdünnten Lösungen durchgeführt.

2.2.5 Untersuchungen zur Reptationstheorie - Literaturübersicht

Seit der Veröffentlichung der Reptationstheorie durch DE GENNES 1971 wurden viele Untersuchungen angestellt, um ihre Anwendbarkeit auf die Dynamik linearer Polymere in Netzwerken, Schmelzen und halbverdünnten Lösungen zu überprüfen. Dabei wurden im Besonderen die Techniken der dynamischen Lichtstreuung (DLS)³¹⁻⁴⁵, der erzwungenen RAYLEIGH-Streuung (Forced RAYLEIGH Scattering, FRS)^{41,46-53} und die gepulste Gradientenfeldmethode in der NMR-Analytik (NMR PFG)⁵⁴⁻⁵⁹ benutzt, um die Diffusion von Sondenmolekülen verschiedenster Polymerarchitekturen in unterschiedlichen Polymersystemen zu bestimmen. Außerdem wurden auch Diffusionsmessungen polymerer Materialien mittels Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS)^{5,60,61} und Fluorescence Recovery After Photobleaching (FRAP)^{6,39,62-64} durchgeführt, wobei diese Techniken zunächst vor allem in der Biologie Anwendung fanden. Im Folgenden sollen die Ergebnisse dieser Arbeiten in Bezug auf die Reptationstheorie kurz dargestellt werden. Dabei ist zu beachten, dass dies nur ein grober Überblick über die literaturbekannten Arbeiten sein soll, und die Auflistung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

In Schmelzen kann die Reptationstheorie als bestätigt angesehen werden. So finden beispielsweise GREEN und KRAMER die erwartete $D \sim M^{-2}$ - Abhängigkeit.²⁶ Daneben stellen sie fest, dass der Diffusionskoeffizient des Tracers unabhängig von der Matrix-Molmasse wird, sobald die Matrix-Molmasse nur groß genug gewählt wird ($D \sim P^0$). Außerdem finden sie deutliche Hinweise auf „Constraint Release“ - Effekte. VON SEGGERN et al. sowie FINERMAN bestätigen ebenso die Reptationsideen für den Bereich der Schmelze.^{65,66} Die Untersuchungen in Gelen lieferten recht unterschiedliche Ergebnisse für die Molmassenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. PAJEVIC et al. fanden bei der Untersuchung der Dynamik linearer Ketten in Methylmethacrylat-Gelen eine Abhängigkeit von $D \sim M^{-1.8}$.³¹⁻³³ Die Diffusion von Polystyrol (PS) in Poly(ethyl-methacrylat)-Gelen ergab bei ZUO et al. $D \sim M^{-1.9}$.³⁸ In Netzwerken fanden ZHENG et al. $D \sim M^{-2}$ und auch RUSS et al. sahen die Reptationstheorie als bestätigt an.^{67,68} ANTONIETTI et al. analysierten die Molmassenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu $D \sim M^{-2.07}$.⁵¹ NEMOTO et al. erhielten $D \sim M^{-2.5}$.⁴⁹ ROTSTEIN et al. erhielten bei ihren Experimenten der Diffusion von PS in Poly(vinyl-methylether)-Gelen eine stärkere Abhängigkeit $D \sim M^{-2.7}$.³⁶

Ein weites Feld stellen auch die Untersuchungen der Tracerdynamiken in halbverdünnten und konzentrierten Lösungen dar. Für ternäre Systeme zeigt der Diffusionskoeffizient nach MARTIN et al. folgende Abhängigkeit: $D \sim M^{-1.8}$.³⁴ MARMONIER und LEGER fanden bei ihren Untersuchungen, dass der Diffusionskoeffizient für $P / M \geq 5$ unabhängig von der Molmasse der Matrix wird.⁴⁷ FLEISCHER et al. bestätigten die $D \sim M^{-2}$ - Abhängigkeit.^{54,69} WESSON et al. fanden für das System PS in Tetrahydrofuran im halbverdünnten und konzentrierten Bereich $D \sim M^{-2}$ und WHEELER et al. erhielten bei der Diffusion linearer PS-Ketten in halbverdünnten Poly(vinyl-methylether)-Lösungen $D \sim M^{-1.9}$.^{42,53} Weitere Untersuchungen von WHEELER et al. ergaben $D \sim M^{-2.3}$.³⁵ NEMOTO et al. experimentierten mit PS in Dibutylphthalat-Lösungen und bestimmten eine stärkere Molmassenabhängigkeit $D \sim M^{-2.6}$.^{48,50} Ein $D \sim M^{-3}$ - Verhalten fanden KIM et al. bei der Untersuchung von PS in Toluol für hohe Matrixkonzentrationen bis zu 20%.⁵² LODGE et al. untersuchten die Diffusion in Gelen und Lösungen und konnten beim Übergang zum Gel keine Unterschiede in der Dynamik feststellen. Sie erhielten $D \sim M^{-2.9}$.⁴⁵

Insgesamt kann die Reptationsvorhersage $D \sim M^{-2}$ für den Bereich der Gele und den hochverschlaufenen, halbverdünnten und konzentrierten Bereich als bestätigt angesehen werden. Einhellige Meinung ist außerdem, dass die Matrix-Ketten länger sein müssen als die eingelagerten Tracer-Ketten, um reptationsähnliches Verhalten beobachten zu können.

Einen weiteren Parameter für den Bereich der Polymerlösungen stellt die Konzentration der Matrix dar. WHEELER et al. fanden für Untersuchungen im guten Lösungsmittel $D \sim c^{-3.3}$ was nicht der Vorhersage nach DE GENNES von $D \sim c^{-1.75}$ entspricht.³⁵ FLEISCHER et al. konnten diese Vorhersage ebenso nicht bestätigen, sondern sie erhielten vielmehr eine kontinuierliche Änderung des Exponenten bei Konzentrationserhöhung von $D \sim c^{-1.8}$ bis c^{-3} .⁵⁴ Auch KIM et al.

fanden bei ihren Untersuchungen bei hohen PS-Konzentrationen in Toluol für die Diffusion des Tracers $D \sim c^{-3}$.⁵² Eine dagegen schwächere Abhängigkeit bestimmten MEISTERMANN et al. bei ihren PS-Lösungen in Toluol ($D \sim c^{-1.5}$).³⁹ WESSON et al. fanden die Abhängigkeit nach DE GENNES nur in der Nähe der Überlappungskonzentration ihrer PS/PS/THF - Systeme, während bei weiterer Konzentrationserhöhung ein Übergang zu $D \sim c^{-3}$ beobachtet wurde.⁵³ LIU et al. ermittelten dagegen die $D \sim c^{-1.75}$ - Abhängigkeit bei Experimenten mit PS in Toluol in halbverdünnten Lösungen.⁵ CHERDHIRANKORN et al. bestätigten ebenso die $D \sim c^{-1.75}$ - Vorhersage der Reptationstheorie.⁶⁰ CALLAGHAN und PINDER versuchten ihre Ergebnisse bei der Untersuchung der Diffusion von PS in Tetrachlorkohlenstoff und Deuterobenzol mit der Erweiterung des halbverdünnten Bereichs nach SCHAEFER et al. in Einklang zu bringen, konnten diese Idee jedoch nicht bestätigen.⁷⁰

Bei der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten stimmen Theorie und Experiment im Gegensatz zur Molmassenabhängigkeit kaum überein. Zumeist wurden stärkere Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration ermittelt, was in machen Arbeiten auch als Hinweis auf eine nötige Erweiterung der Reptationstheorie verstanden wird. Gute Überblicke über die Diffusion in Polymersystemen und die Reptationstheorie liefern verschiedene Übersichtsartikel z. B. von LODGE¹¹, MASARO⁷¹ oder MCLEISH⁷².

2.3 Netzwerke und Gele

2.3.1 Einleitung

Bei Gelen handelt es sich um dreidimensionale, makroskopische Polymernetzwerke, die mit einem Lösungsmittel gequollen sind. Im Alltag treten Gele in verschiedenen Formen auf, so zum Beispiel bei der Herstellung von Gummi aus Kautschuk, beim Zubereiten von Pudding oder beim Härten von Epoxidharzen. Aufgebaut ist ein Gel durch lineare Polymerstränge, die durch Vernetzungspunkte (engl.: crosslinks) flexibel verbunden sind. Ein Gel kann nicht in einem Lösungsmittel aufgelöst werden, es quillt in diesem allenfalls auf. Diese Eigenschaft wird im Besonderen bei Superabsorbern, die zum Beispiel in Windeln Anwendung finden, ausgenutzt. Im Unterschied zu Flüssigkeiten besitzen Gele einen von Null verschiedenen Schermodul, das heißt, sie sind nicht in der Lage zu fließen. Die mechanischen Eigenschaften von Gelen entsprechen demnach denen von Feststoffen, obwohl sie eine ungeordnete Struktur und zumeist einen großen Anteil an Lösungsmittel besitzen. Beschreiben lassen sie sich mit der Gummielastizitätstheorie.^{13,23,73} Alle Gele durchlaufen bei ihrer Bildung einen sogenannten Sol-Gel-Übergang, bei dem die Anzahl und Größe von untereinander verbundenen Einheiten kontinuierlich erhöht wird, bis ein makroskopisches Netzwerk entsteht.

Die Bildung des Gels, die Gelierung, kann auf verschiedenste Weise erreicht werden. Abbildung 11 zeigt die unterschiedlichen Wege auf.

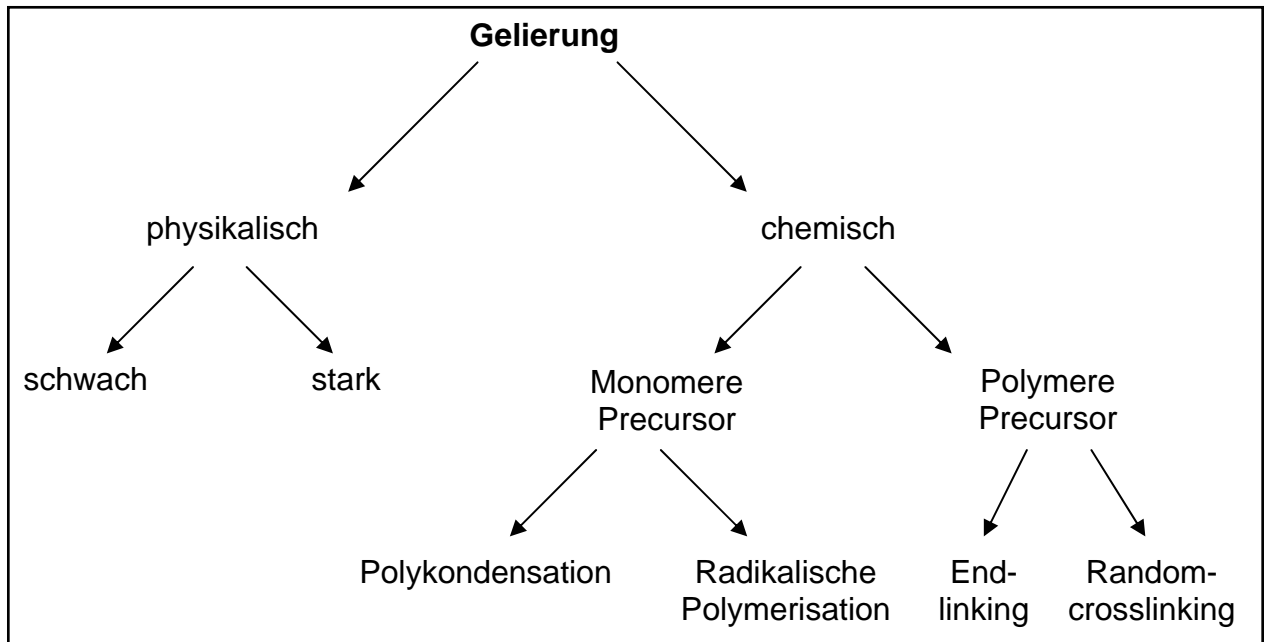


Abbildung 11 Schema zur Klassifizierung verschiedener Wege, um Gele aufzubauen, nach RUBINSTEIN¹³.

Zunächst unterscheidet man zwischen physikalischen und chemischen Netzwerken. Bei den Gelen, die aus chemischen Netzwerken aufgebaut sind, werden zwischen den Polymerketten kovalente Bindung geknüpft, während bei den Gelen aus physikalischen Netzwerken nur intermolekulare Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, Blockcopolymer-Mizellen, VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen oder COULOMB-Kräfte die Netzwerkbildung hervorrufen. Physikalische Gele sind demnach nicht permanente, sondern nur temporäre Netzwerke. Führt bei physikalischen Gelen Wärmezufuhr zum Aufbrechen der temporären Bindungen und bildet sich beim Abkühlen das Gel erneut, so spricht man von thermoreversiblen Gelen. Thermoreversible Gele bildet beispielsweise die Gelatine. Bei den physikalischen Gelen unterscheidet man ferner zwischen starken und schwachen Gelen. So zählen die temporären Assoziationen der Ketten zu den eher schwachen Gelen. Die starken physikalischen Gele verhalten sich analog zu den chemischen Gelen, thermoplastische Elastomere sind ein Beispiel. Dazu gehört unter anderem ein Triblockcopolymer bestehend aus Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Einheiten (Kraton), das für die Fertigung von Schuhsohlen verwendet wird. Ob ein physikalisches Gel als stark oder schwach bezeichnet wird, hängt lediglich von der Beobachtungszeit ab.^{13,23}

Zu den physikalischen Gelen werden im Übrigen auch Netzwerke gezählt, die lediglich durch Verhakungen und Verschlaufungen (Entanglements) langer Polymerketten gebildet werden. Diese Art von temporären Netzwerken tritt allerdings nur in konzentrierteren Polymerlösungen auf.

Die chemischen Gele können auf drei verschiedene Weisen hergestellt werden:

- durch radikalische, vernetzende Kettenreaktion,
- durch stufenweisen Aufbau multifunktionaler Monomere (z. B. Kondensationsreaktion) und
- durch Vernetzungsreaktionen makromolekularer Precursor (Vulkanisation).

In dieser Arbeit werden Gele aus besonders funktionalisierten Polymeren dargestellt. Es handelt sich demnach um eine Art der Vulkanisation wie in Abbildung 12 gezeigt wird.

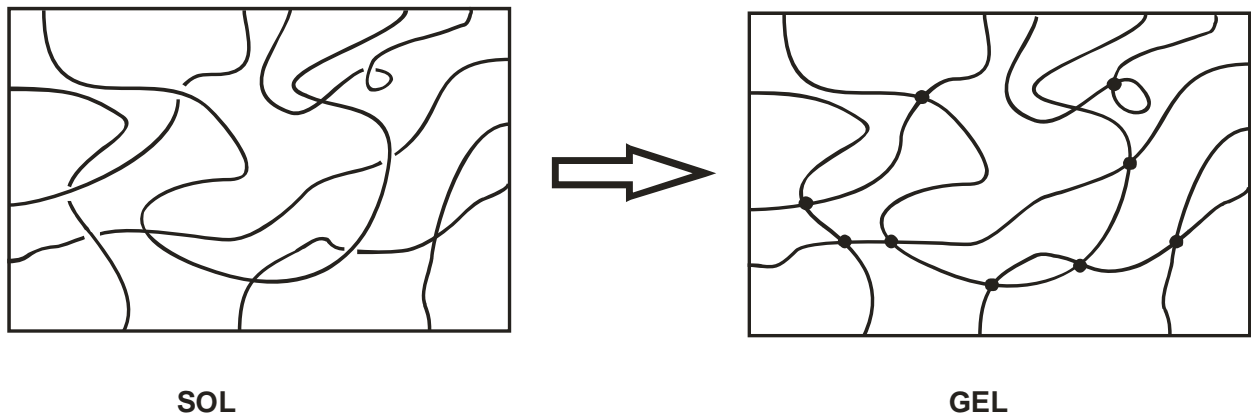


Abbildung 12 Die statistische Verknüpfung von Polymeren führt zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Vulkanisation).

Um ein dreidimensionales Netzwerk aufzubauen, müssen zu Beginn multifunktionale Vorläufer, Monomere oder funktionalisierte Polymere, vorliegen. Handelt es sich lediglich um bifunktionelle Substanzen, so kann kein Netzwerk gebildet werden.

2.3.2 Theorie der Gelbildung

Bei der Gelierung handelt es sich um einen Konnektivitätsübergang. Kurz vor dem Gelpunkt besteht das System aus einer polydispersen Mischung verzweigter Polymere. Kurze Zeit nach Erreichen des Gelpunktes findet man in dem System immer noch einen großen Anteil an polydispersen, verzweigten Polymeren (Cluster), aber mindestens eine Struktur zieht sich durch das gesamte System, es perkoliert, bildet also eine zusammenhängende Struktur. Dies ist der anfängliche Gelanteil. Durch Anbindung verschiedener Cluster an diese Struktur wird irgendwann ein Zustand erreicht, bei dem nahezu alle Untereinheiten miteinander verbunden sind. Die Gelfraktion kann dabei als Ordnungsparameter für den gesamten Gelierungsprozess angesehen werden. Es handelt sich beim Sol-Gel-Übergang um einen dem kontinuierlichen Phasenübergang sehr ähnlichen Prozess (Phasenübergang 2. Ordnung).⁷³ Als Beispiel dient zumeist der temperaturabhängige Übergang vom Para- zu Ferromagnetismus bei der CURIE-Temperatur.

Beschreibbar ist dieser Gelierungsprozess durch die Perkolationstheorie.^{13,23} Die Bildung der Bindungen erfolgt kontinuierlich, jedoch ändern sich die makroskopischen Eigenschaften in einer diskontinuierlichen Art und Weise. Es erfolgt ein abrupter Übergang vom flüssigkeitsähnlichen zum feststoffähnlichen Verhalten. Theoretisch kann das mit einer Anordnung von Punkten auf einem Gitter verdeutlicht werden, die nach und nach verbunden werden. Durchzieht ein Cluster das gesamte Gebilde, so ist der Gelpunkt erreicht. Das klassische Modell von FLORY und STOCKMAYER geht von einem unendlichen BETHE-Gitter aus, auf dem die Monomere mit der Funktionalität f sitzen. Dieses Gitter wird auch als „CAYLEY tree“ bezeichnet. Die Hauptannahme des Modells ist, dass sich keine Schleifen (engl.: loops) durch intramolekulare Vernetzungsreaktionen bilden können. Der Gelpunkt wird nach diesem Modell bei einem kritischen Umsatz p_c erreicht. Es gilt:^{13,23}

$$p_c = \frac{1}{f-1} \quad (43)$$

Während die zahlenmittlere Molmasse beim kritischen Umsatz p_c nicht divergiert, strebt die massenmittlere Molmasse gegen unendlich. Das bedeutet, dass auch die Polydispersität bei p_c divergiert.

Bei der Vernetzung von langen linearen Polymerketten mit dem Polymerisationsgrad N_0 kann bei einer sehr hohen Zahl an vernetzbaren Gruppen die Funktionalität f mit dem Polymerisationsgrad gleichgesetzt werden. Dies ist zum Beispiel der Fall bei der Vulkanisation von Kautschuk mit Schwefel nach GOODYEAR, die sich durch die Perkolationstheorie gut beschreiben lässt. Es gilt dann für den Gelpunkt folgender Zusammenhang:

$$p_c = \frac{1}{f-1} \approx \frac{1}{N_0} \quad \text{für } N_0 \gg 1 \quad (44)$$

Der kritische Umsatz für das Erreichen des Gelpunkts wird demnach erreicht, wenn im Mittel ein Vernetzungspunkt pro Kette gebildet wird.

2.3.3 Theorie der Gummielastizität

Die Theorie der Gummielastizität erlaubt die Beschreibung des makroskopischen Verhaltens von Gelen. Dabei ist der Ausgangspunkt aller Modelle, dass der Ursprung der bemerkenswerten mechanischen Eigenschaften in der entropischen Natur der Elastizität zu finden ist.^{13,23,73}

2.3.3.1 Affines Netzwerkmodell

Das affine Netzwerkmodell nach KUHNN ist das einfachste Modell zur Beschreibung von Gelen. Es gründet sich auf der Annahme, dass bei einer Deformation des gesamten Gels jede einzelne Netzkette anteilig zur Deformation des gesamten Systems in der Art beiträgt, dass sich die End-zu-End Abstandsvektoren der Netzketten linear (affin) ändern. Die Änderung der Entropie während der Deformation des gesamten Netzwerks ist gleich der Summe der Entropieänderungen aller Netzwerkstränge. Damit ergibt sich für die Entropieänderung bei einer um den Faktor $\lambda_{(x,y,z)}$ ausgeübten Deformation in x-, y- und z-Richtung folgender Zusammenhang:

$$\Delta S = -\frac{nk_B}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (45)$$

mit k_B der BOLTZMANN-Konstante und n der Anzahl an Netzwerksträngen.

Für die uniaxiale Deformation in x-Richtung berechnet sich die Entropieänderung nach folgender Gleichung:

$$\Delta S = -\frac{nk_B}{2}\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) \quad (46)$$

Die Änderung der Freien Energie resultiert hauptsächlich aus dem entropischen Anteil und die enthalpischen Beiträge können vernachlässigt werden. Für die Änderung der Freien Energie aufgrund einer uniaxialen Deformation ergibt sich somit:

$$\Delta F = -T\Delta S = \frac{nk_B T}{2}\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) \quad (47)$$

Dies entspricht der elastischen Arbeit, die bei der uniaxialen Deformation verrichtet werden muss.

Aus dem Verhältnis der Spannung σ , definiert als Quotient aus Kraft und Querschnittsfläche, und der Deformation γ erhält man als Proportionalitätskonstante den Schermodul G . Es ergibt sich der wichtige Zusammenhang:^{13,23}

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{nk_B T}{V} = \nu k_B T = \frac{\rho R T}{M_s} \quad (48)$$

mit ν der Netzwerkdicke, das heißt, der Anzahl an Netzwerksträngen n pro Volumen V , der Massendichte ρ des Netzwerks und M_s , der zahlenmittleren Molmasse eines Netzwerkstranges. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Schermodul, also eine makroskopisch messbare Größe, lediglich von der Anzahl an Netzketten und von der Temperatur der Probe abhängig ist. Die eigentliche chemische Natur des Polymergels ist für das makroskopische mechanische Verhalten nicht von Belang. Der Anstieg von G mit der Temperatur hat seinen Ursprung in der Entropieänderung. Desweiteren erkennt man, dass jede Netzkette mit $k_B T$ zum gesamten Modul beiträgt.

2.3.3.2 Phantom-Netzwerkmodell

Das Phantom-Netzwerkmodell ist eine Verfeinerung des affinen Netzwerkmodells. Im Gegensatz zu den im Raum fixierten Enden der Netzketten, erlaubt das Phantom-Netzwerkmodell die Fluktuation der Vernetzungspunkte um ihre mittleren Positionen. Dies nähert sich der Situation im realen Netzwerk an, in dem die Netzketten durch Vernetzungspunkte direkt mit anderen Netzketten verbunden sind. Die Fluktuationen der Vernetzungspunkte führen zu einer Erniedrigung der Freien Energie des Systems, da kumulative Netzwerkdeformationen vermindert werden. Mit dieser Verbesserung berechnet sich der Schermodul G zu:¹³

$$G = \nu k_B T \frac{f-2}{f} = \frac{\rho R T}{M_s} \left(1 - \frac{2}{f} \right) \quad (49)$$

mit f der Funktionalität der Vernetzungsstellen. Das Erlauben der Fluktuationen der Vernetzungspunkte führt zu einem um den Faktor $(1-2/f)$ erniedrigten Schermodul des Gels und somit zu einem weicherem Gel im Vergleich zum affinen Netzwerkmodell. Beide Modelle besitzen die gleiche Anzahl an Netzketten, jedoch resultiert aufgrund der Fluktuationen der Netzketten daraus ein schwächerer Modul. Das Phantom-Netzwerkmodell entspricht dem affinen Netzwerkmodell, wenn das betrachtete Netzwerk eine sehr hohe Funktionalität f besitzt.

Im Phantom-Netzwerkmodell und beim Affinen-Netzwerkmodell werden nur Netzketten als elastisch aktiv betrachtet, die zwischen Vernetzungspunkten verlaufen und somit ihre Konformation durch die äußeren Dimensionen des Netzwerks ändern können. Kettensegmente, die nur mit einem Punkt mit dem Netzwerk verbunden sind, werden als inaktive Netzketten betrachtet. Sie werden als Netzwerkdefekte bezeichnet. Dazu gehören entstandene Schleifen (engl.: loops) und lose Kettenenden (engl.: dangling chains) wie in Abbildung 13 gezeigt.

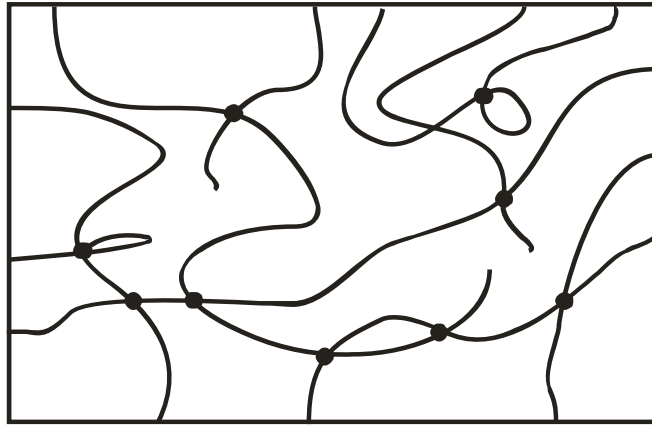


Abbildung 13 Netzwerk ($f = 4$) mit Netzwerkdefekten („loops“ und „dangling chains“).

2.3.3.3 Gummielastizität in verhakten Systemen

Viele reale Netzwerke besitzen Schermodulwerte, die über denen liegen, die vom affinen Netzwerkmodell und vom Phantom-Netzwerkmodell vorgegeben werden. Diese klassischen Modelle gehen davon aus, dass die Netzketten nur durch ihre Fixierung an Vernetzungspunkten einen elastischen Beitrag zum Gesamtmodul G liefern. Jedoch erfahren Netzketten in realen Netzwerken zusätzlich zu den Fixpunkten an ihren Enden eine topologische Beschränkung dadurch, dass sie sich nicht vollkommen durchdringen können. Sie bilden Verhakungen und Verschlaufungen. Wie zuvor schon beschrieben, können die Entanglements nach EDWARDS durch das Röhrenmodell (tube model) beschrieben werden. Dabei ist jedes Monomer durch ein quadratisches Potential in seiner Bewegung beschränkt, so dass ein primitiver Pfad in einer angenommenen Röhre durch einen Netzwerkstrang beschränkt wird. Durch diese Verhakungen erhöht sich der Modul von Netzwerken, die zwischen den Vernetzungspunkten lange Netzwerkstränge ausgebildet haben, die sich gegenseitig behindern können. Sie verhalten sich wie zusätzliche Netzknoten. Der Modul des verschlachten Netzwerks berechnet sich durch die Summe des elastischen Beitrags der Vernetzung G_x und des Beitrags der Entanglements G_e .¹³

$$G \cong G_x + G_e \approx \rho RT \left(\frac{1}{M_x} + \frac{1}{M_e} \right) \quad (50)$$

mit M_x der apparenten Molmasse der Netzwerkstränge zwischen permanenten Verknüpfungsstellen und M_e der Molmasse zwischen zwei Entanglements. Betrachtet man Netzwerke mit sehr kurzen Netzketten ($M_x < M_e$), so wird der Modul durch permanente Vernetzungspunkte dominiert. Handelt es sich aber um sehr lange Netzwerkstränge ($M_x > M_e$), die verschlaufen können, so bestimmen diese Entanglements den Modul und G wird nahezu unabhängig von der Molmasse der Netzketten.

2.3.4 Darstellung von Netzwerken und Gelen mittels „Random Cross-Linking“

Neben der vernetzenden radikalischen Copolymerisation ausgehend von Monomeren und geeigneten Vernetzungsreagenzien wird die Bildung von Netzwerken und Gelen oftmals auch durch speziell funktionalisierte Polymere durchgeführt. Der Einsatz dieser makromolekularen Netzwerk-Precursor erlaubt meistens eine höhere Kontrolle der Vernetzungsreaktion, da unter anderem die Länge der Netzketten vorgegeben ist. Diese als „Random Cross-Linking“ oder Vulkanisation bezeichnete Netzwerkbildung hat folgende Vorteile^{74,75}:

- eine gewünschte Viskosität des Systems kann vor der Vernetzung eingestellt werden,
- der kritische Umsatz und die Zeit, bei der das System geliert, ist kontrollierbar,
- die Probe schrumpft während der Gelierung nur gering,
- das Einbringen bestimmter Funktionalitäten in das Netzwerk ist erleichtert,
- es entstehen zumeist homogenere Gele als dies der Fall ist, wenn eine radikalisch vernetzende Copolymerisation zur Netzwerkbildung herangezogen wird.^{76,77}

Eine elegante Methode, Netzwerke und Gele herzustellen, stellen photochemische Vernetzungsreaktionen dar. Mit ihnen können Vernetzungen im besonderen Maße stufenweise ablaufen, sodass eine noch höhere Kontrolle des Reaktionsfortschritts erzielt werden kann. In der Literatur finden sich etliche Beispiele für photochemisch synthetisierte Netzwerke und Gele. So wurden von TRANCONG et al. Anthracen-Gruppen benutzt, um kovalente Vernetzungspunkte zu generieren.⁷⁸ Cinnamate wurden von PROCTOR et al. eingesetzt.⁷⁹ SCHINNER und WOLFF nutzten die photochemische Dimerisierung von Indenen.⁸⁰⁻⁸² ZWEIFEL, KUCKLING und SEIFFERT beschreiben die [2+2]-Cycloaddition von Dimethylmaleinimiden zur Bildung von permanenten Netzknotenpunkten.^{6,83-86} KUZNETSOVA et al. und NGAI et al. synthetisierten polymere Precursor mit Cumarinen zur Photovernetzung.^{87,88}

PS-Netzwerke und PS-Gele sind auf verschiedenste Art herstellbar. So lassen sich PS-Netzwerke durch radikalisch vernetzende Copolymerisationen von Styrol und Divinylbenzol sowie von Styrol und Ethinylstyrol darstellen.⁸⁹⁻⁹² Auch die Kombination von Styrol und multifunktionalen Zirkonium-Oxo-Clustern liefert PS-Netzwerke.⁹³

Die Vernetzung mittels „Random Cross-Linking“ ausgehend von PS wurde mit Xyloldichlorid (bis-(Chlormethyl)benzol) und Chlordimethylether in Verbindung mit LEWIS-Säuren erreicht.^{51,94,95} Die Verwendung von γ -Strahlung und PS liefert ebenso vernetzte Systeme.⁶⁷ Funktionalisiertes PS wie Poly(styrol-co-aminomethylstyrol) (P(S-co-AMS)) wurden mit Terephthaldialdehyd versetzt, um PS-Netzwerke zu generieren.^{76,96} Die Synthese von PS-Gelen und -netzwerken mittels photochemischer Reaktion ist auch in der Literatur beschrieben.^{78,80-82} In dieser Arbeit wird die photochemische Vernetzung von P(S-co-AMS) in der Gegenwart von Thioxanthon in Toluol benutzt, um stufenweise PS-Gele zu synthetisieren (siehe Kapitel 4.3).

3. Methoden

3.1 Fluorescence Recovery After Photobleaching (FRAP)

3.1.1 Einleitung

Es soll die Dynamik polymerer Sonden in unterschiedlichen Polymermatrices während des Sol-Gel-Übergangs untersucht werden. Die Bestimmung des diffusiven Verhaltens dieser Polymere wird dadurch ermöglicht, dass eine Polymerspezies gezielt markiert wird. Um die chemischen Eigenschaften kaum zu beeinflussen und somit thermodynamische Wechselwirkungen zwischen Sonden- und Matrixmolekülen zu verändern, muss dabei der Markierungsgrad sehr niedrig gehalten werden. Eine besonders empfindliche Methode stellt dabei die Fluoreszenzmarkierung dar. Die dazu passende Technik zur Messung der Dynamik von fluoreszierenden oder fluoreszenzmarkierten Spezies für den in dieser Arbeit zu untersuchenden Diffusionskoeffizientenbereich ist die FRAP-Methode.

Erste Erwähnung fand die FRAP-Technik bei PETERS et al. vor mehr als 30 Jahren bei der Untersuchung roter Blutkörperchen, die mit Fluorescein markiert wurden.⁹⁷ AXELROD et al. lieferten 1976 die erste quantitative Herangehensweise zur Auswertung von FRAP-Experimenten, indem sie die zeitliche Wiederkehr der Fluoreszenzintensität analysierten.⁹⁸ Grundlage der FRAP-Methode ist, dass ein Fluorophor bzw. eine fluoreszenzmarkierte Spezies einem intensiven Lichtpuls derart ausgesetzt wird, dass der Farbstoff irreversibel gebleicht wird. Danach wird die Wiederkehr der Fluoreszenzintensität in der gebleichten Region gemessen. Diese Intensitätswiederkehr hat ihre Ursache in der Diffusion von intakten fluoreszenzmarkierten Teilchen aus den umliegenden, nicht gebleichten Bereichen hinein in die gebleichte Region. Die zeitliche Wiederkehr der Fluoreszenz liefert somit Aussagen über die Mobilität der markierten Substanzen.

Die Methode wurde in den folgenden Jahren gezielt weiterentwickelt.⁹⁹⁻¹⁰² Anfänglich interessierten sich vor allem Biophysiker für die Transporteigenschaften verschiedener Moleküle in und durch Zellmembranen, in Zellkernen oder im Zytoplasma von Zellen. Dabei wurden zumeist nicht-scannende Lichtquellen genutzt. Durch den Einsatz von scannenden (rasternden) Lichtquellen, insbesondere Lasern¹⁰³, und der Weiterentwicklung der konfokalen Mikroskopie wurde auch die Messung von Diffusionskoeffizienten mittels FRAP in ihrer Leistungsstärke vorangetrieben.¹⁰⁴⁻¹¹¹ Das konfokale Laser-Scanning-Mikroskop (engl.: confocal laser scanning microscope (CLSM)) erlaubt es, beliebige Geometrien zu bleichen. Außerdem liefert es zusätzlich zu der zeitlichen Auflösung auch Informationen über das räumliche Verhalten der gebleichten Regionen. Dies führte im Laufe der Jahre zu Auswertemethoden, die nicht mehr nur allein die Fluoreszenzwiederkehr an einem bestimmten Ort der Probe nutzten, sondern auch die räumliche Verteilung der Rückkehr der Fluoreszenz mit einbezogen.^{63,112-114} So wurde es unter

anderem möglich, etwaigen Fluss in den Proben direkt zu detektieren. Außerdem wurde auch die „klassische“ Analyse der Fluoreszenzwiederkehr in Verbindung mit dem CLSM weiterentwickelt.^{62,115-118}

FRAP wurde ausgeweitet auf die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in den vielfältigsten Umgebungen, so auch auf den Bereich der Polymerlösungen und -gele.^{6,39,62-64} Einen guten Überblick über die entwickelten Analysemethoden für die FRAP-Auswertung und generelle Anwendungsgebiete zeigt ein Übersichtsartikel von MEYVIS.¹¹⁹

SEIFFERT und HAUSER entwickelten am Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal eine spezielle kalibrationsfreie Analysemethode, die es zusätzlich zur Diffusionskoeffizientenbestimmung erlaubt, Verteilungen von Diffusionskoeffizienten zu ermitteln.^{113,114} Dabei wird der zeitliche und räumliche Verlauf der Fluoreszenzwiederkehr mit Hilfe eines CLSM aufgenommen und an die Lösung der entsprechenden Diffusionsgleichung angepasst. Desweiteren kann auch die Dimensionalität der Diffusion aus den Messdaten berechnet werden. Von der Dimensionalität kann unter anderem auf die Güte des Experiments geschlossen werden.

3.1.2 Das konfokale Laser-Scanning-Mikroskop

In dieser Arbeit werden FRAP-Experimente an einem CLSM durchgeführt. Die CLSMs sind eine besondere Klasse der Lichtmikroskope und zeichnen sich durch ein verbessertes Auflösungsvermögen der Mikroskopbilder gegenüber den klassischen, optischen Mikroskopen aus.¹²⁰ Die Auflösung ist immer noch sehr viel schlechter als es beispielsweise bei Elektronenmikroskopen der Fall ist, allerdings bieten sie eine zerstörungsfreie Abbildungstechnik. CLSMs sind in der Lage optische Schnitte von Proben aufzunehmen, wobei Licht aus anderen Ebenen und Streulicht generell ausgeblendet wird. Dadurch erhöht sich die Schärfe der Abbildung des entsprechenden Schnittes. Durch Aneinanderreihung verschiedener Schnitte aus unterschiedlichen Ebenen zu einem Bildstapel ist es möglich, dreidimensionale Bilder darzustellen. Diese nicht-invasive Technik findet vor allem in der Biologie und Medizin breite Anwendung, weil Abbildungen z. B. von lebenden Zellen möglich sind. Dabei spielt die Dicke der betrachteten Probe eine untergeordnete Rolle.

Neben der Verwendung als normales Lichtmikroskop nutzt man die CLSMs oftmals im Fluoreszenzmodus. Dabei werden bestimmte Komponenten der Probe selektiv mit einem Fluoreszenzfarbstoff versehen. Werden diese mit Licht geeigneter Wellenlänge angeregt, emittieren sie Fluoreszenzlicht, das aufgrund des STOKES-Shifts rot-verschoben ist. Das Mikroskop ist in der Lage, das Fluoreszenzlicht vom Anregungslicht zu trennen. Somit können gezielt bestimmte Komponenten und Objekte untersucht werden. Die Methode der Fluoreszenzmikroskopie wird schon seit längerem genutzt, doch in Verbindung mit der konfokalen Technik wurde eine verbesserte Abbildungsqualität erreicht.

Der Hauptunterschied beim Aufbau eines CLSM zu einem klassischen Lichtmikroskop besteht in der konfokalen Lochblende (Pinhole). Die Detektionslochblende erlaubt nur den Durchtritt von Licht, das aus der konfokalen Ebene stammt. Jegliches Licht aus darüber oder darunter liegenden Ebenen wird ausgeblendet. Dies führt allerdings dazu, dass jeweils nur ein Punkt in dieser Ebene beobachtbar ist. Um zweidimensionale Bilder aufnehmen zu können, bedarf es eines x-y-Scanners. Durch Änderung der Pinholegröße ist die Tiefenschärfe einstellbar, weil die konfokale Blende festlegt, welche Punkte außerhalb der Fokusebene ausgeblendet werden. Zur Aufnahme von x-y-Schnitten in verschiedenen Ebenen ist es nötig, die Probe in z-Richtung zu bewegen. Dies wird durch einen beweglichen Probenstisch umgesetzt.

Der Strahlengang in einem CLSM kann wie folgt beschrieben werden (Abbildung 14): Licht tritt aus einer punktförmigen Lichtquelle aus, dem Laser (1). Durch verschiedene Linsen und die Anregungslochblende (3) gelangt der Laserstrahl auf einen Strahlteiler, den dichroitischen Spiegel (4). Dieser lässt nur Licht bestimmter Wellenlängen durch. Das Anregungslicht kann den Dichroiten nicht passieren, es wird reflektiert und mit einem Objektiv (5) in die Probe (6) fokussiert. In der Probe werden die Fluorophore angeregt und emittieren rot-verschobenes Fluoreszenzlicht. Dies ist in der Lage, den dichroitischen Spiegel zu passieren und gelangt durch die konfokale Detektionslochblende (7) zum Detektor (Photomultiplier, 8). Durch Divergenz des beugungsbegrenzten Laserstrahls werden auch Fluorophore außerhalb des Fokus in der Probe zur Fluoreszenz angeregt. Jedoch sorgt das Detektionsspinhole dafür, dass dieses Licht den Photomultiplier nicht erreicht.

Die Messung von Diffusionskoeffizienten mittels „Confocal FRAP“ hat den entscheidenden Vorteil, dass durch die Wahl bestimmter Bleichgeometrien die idealisierten Annahmen der ein- bzw. zweidimensionalen Diffusion nahezu erfüllt werden. Eine in der x-y-Ebene gebleichte Linie über den gesamten Bildausschnitt entlang der x-Achse führt in der x-z-Ebene zur einer gebleichten Fläche. Diffusion ist somit nur in eine Richtung möglich (y-Richtung). Dies entspricht dem Fall der eindimensionalen Diffusion. Unter Verwendung eines Objektivs mit einer niedrigen numerischen Apertur (NA) wird die Auflösung vermindert. Dies hat allerdings den Vorteil, dass bei scheibenförmigem Bleichen in der x-y-Ebene (oftmals auch als „Punktbleichen“ bezeichnet) eine zylinderförmige Geometrie entlang der z-Achse in die Probe gebleicht wird. Somit ist nur die Diffusion in die x- und y-Richtung relevant und es liegt zweidimensionale Diffusion vor. Jegliche Diffusion in z-Richtung aus Ebenen darüber oder darunter kann vernachlässigt werden. Dreidimensionale Diffusion würde beobachtet werden, wenn es möglich wäre, eine punktförmige Geometrie in die Probe zu bleichen.

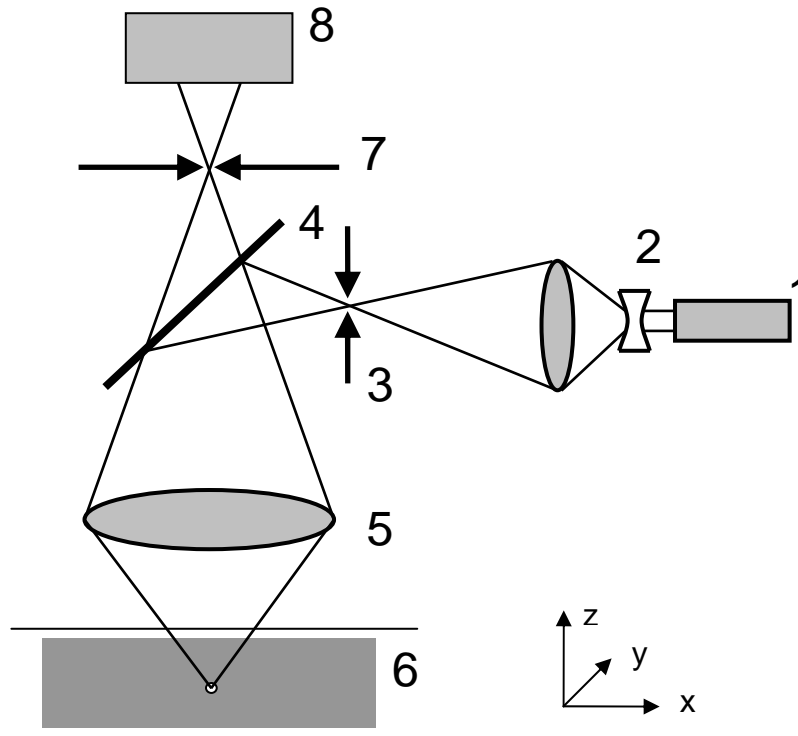


Abbildung 14 Schematischer Aufbau des konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops; 1: punktförmige Lichtquelle (Laser), 2: Strahlaufweitung, 3: Anregungslochblende, 4: dichroitischer Spiegel, 5: Objektiv, 6: Probe, 7: konfokale Detektionslochblende, 8: Detektor (Photomultiplier).

3.1.3 Fluoreszenz und NBDA als geeigneter Fluoreszenzfarbstoff

Für FRAP-Messungen sind fluoreszenzmarkierte Moleküle oder selbst fluoreszierende Spezies unabdingbar. Dabei stellt die Methode der Fluoreszenzmarkierung eine sehr sensitive Methode dar. Fluoreszenz bietet die Vorteile, dass zumeist starke Signale erhalten werden und die Wellenlänge durch Wahl geeigneter Farbstoffe beliebig einstellbar ist. Viele Parameter, wie beispielsweise der pH-Wert, die Polarität des Lösungsmittels oder die Ionenkonzentration beeinflussen dabei die Fluoreszenzeigenschaften. In diesem Kapitel wird die Theorie der Fluoreszenz kurz dargestellt. Anschließend wird der in dieser Arbeit benutzte Fluoreszenzmarker beschrieben.

3.1.3.1 Die Fluoreszenz

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie kann zu elektronisch angeregten Zuständen führen. Die Abgabe der aufgenommenen Energie kann unter anderem wieder in Form von Licht erfolgen. Bei Atomen sind die Absorptions- und Emissionsspektren identische Linienspektren. Bei Molekülen ist das normalerweise nicht der Fall. Zu verschiedenen Anregungszuständen existieren unterschiedliche Potentialkurven, die sich schneiden können und somit weitere Mechanismen ermöglichen. Derartige Mechanismen zur Abgabe der absorbierten Energie in

Form von Licht sind die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz, die schematisch in Abbildung 15 dargestellt sind.⁸

Unter der Fluoreszenz versteht man die spontane Emission von Licht. Sie tritt nur so lange auf, wie die Moleküle durch Lichtabsorption angeregt werden. Die Anregung der Moleküle erfolgt nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip. Dies besagt, dass die Änderung des Elektronenzustandes sehr viel schneller erfolgt als die Änderung des Kernabstandes, das heißt bei nahezu konstantem Kernabstand. Der Übergang erfolgt vom Grundzustand in elektronisch angeregte Schwingungszustände, die die höchste Wahrscheinlichkeitsdichte für den Aufenthalt des Elektrons besitzen. Durch Wechselwirkungen mit der Umgebung in Form von Stößen kann das Molekül einen Teil seiner Schwingungsenergie strahlungslos verlieren (Schwingungsrelaxation). Aus dem elektronisch angeregten Schwingungsgrundzustand erfolgt dann der Übergang in den Grundzustand durch die Emission von Licht ebenso nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip. Durch die vorher erfolgte Schwingungsrelaxation sind die Fluoreszenzspektren zu höheren Wellenlängen verschoben.

Erfolgt ein Übergang von einem angeregten Singulett-Zustand durch Intersystem Crossing in einen angeregten, langlebigeren Triplett-Zustand, so kann ebenso eine spontane Emission von Licht beobachtet werden. Dieser als Phosphoreszenz bezeichnete Prozess findet allerdings im Vergleich zur Fluoreszenz mit einer erheblich größeren zeitlichen Verzögerung statt. Auch das Phosphoreszenzlicht ist gegenüber dem Anregungslicht zu größeren Wellenlängen verschoben.

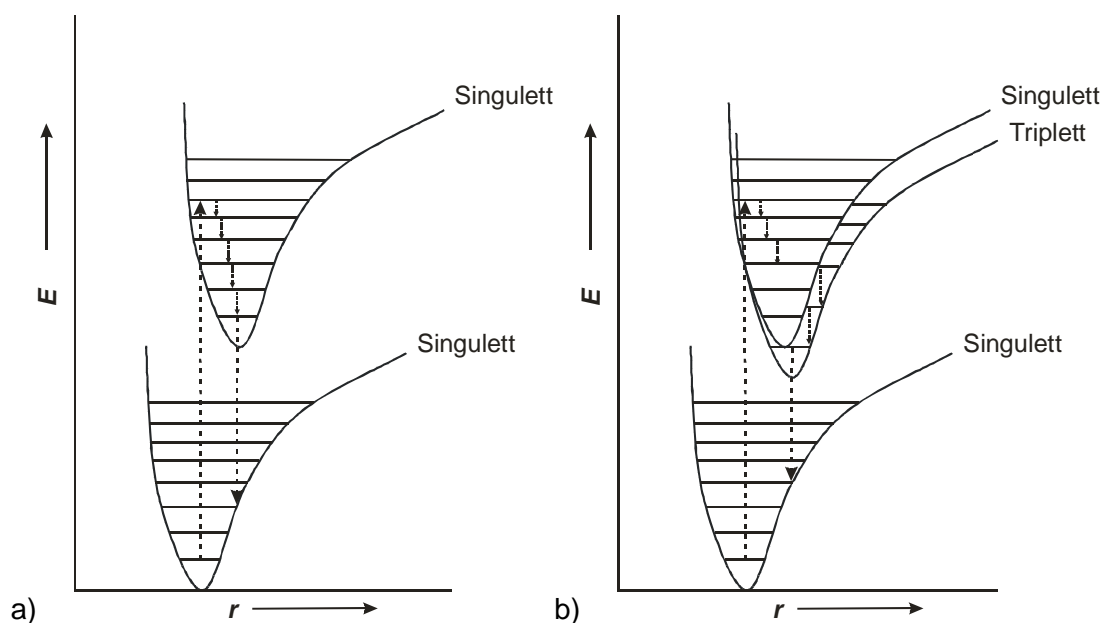


Abbildung 15 Potentialkurven zur Erläuterung der a) Fluoreszenz und b) Phosphoreszenz.⁸

3.1.3.2 Fluoreszenzfarbstoffe mit einem Nitrobenzoxadiazol-Grundgerüst

In dieser Arbeit werden Polymere mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert. Dabei handelt es sich um 6-(7-Nitrobenzofurazan-4-ylamino)-hexansäure (NBDA), die auch als ein 7-Nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol-4-yl-Derivat (NBD) bezeichnet werden kann. Die Strukturformel ist in Abbildung 16 dargestellt. Durch die Carbonsäurefunktion kann das Molekül kovalent an ein funktionalisiertes Polymer gebunden werden.

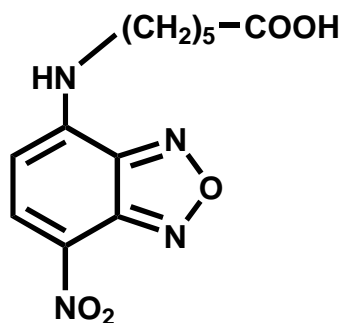


Abbildung 16 Strukturformel des verwendeten Fluoreszenzfarbstoffes 6-(7-Nitrobenzofurazan-4-ylamino)-hexansäure (NBDA).

NBD wurde zuerst 1968 als Fluoreszenzfarbstoff zum Markieren von Aminen von GHOSH und WHITEHOUSE verwendet.¹²¹ Seitdem hat es als Fluoreszenzmarker immens an Bedeutung gewonnen und wird im besonderen in der Biochemie zur Aufklärung verschiedener Mechanismen eingesetzt.¹²²⁻¹²⁴ Auch für die Untersuchungen von Dynamiken mittels FRAP wurde dieser Farbstoff verwendet.^{117,125} Sein großer Vorteil ist die Vielfältigkeit der Anbindungsmöglichkeiten an die unterschiedlichsten Funktionalitäten. So reagieren zum Beispiel die Chlorid- und Fluorid-Derivate des NBD sehr einfach mit Amino- oder Thiolgruppen, desweiteren können Carbonsäuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole in einfacher Art und Weise markiert werden.^{126,127} Weitere Vorteile von Farbstoffen mit Benzofurazan-Gerüst sind die langwelligen Anregungs- und Emissionswellenlängen sowie die hohen Werte für die Fluoreszenz-Quantenausbeute Φ . Die langwellige Anregung verhindert einen zu hohen Energieeintrag bei der Einstrahlung, welche andernfalls bei biologischen Systemen zu Problemen führen kann. NBD-Derivate sind in zwei Formen kommerziell erhältlich, zum einen als fluoreszierender Farbstoff und zum anderen als fluorogener Farbstoff. Der Vorteil des fluorogenen Farbstoffs liegt darin begründet, dass dieser erst durch die chemische Anbindungsreaktion in eine fluoreszierende Form überführt wird. Nicht angebundener Farbstoff stört demnach bei der Fluoreszenzdetektion nicht. Bei dem in dieser Arbeit benutztem NBDA handelt es sich um ein fluoreszierendes Derivat.

NBD zeigt eine schwache Fluoreszenz in polaren Lösungsmitteln, hingegen eine sehr starke Fluoreszenz in organischen Medien, Membranen oder generell hydrophoben Umgebungen. Die

Fluoreszenzspektren in polaren Medien sind außerdem rot-verschoben. Das Absorptionsspektrum des Benzofurazans zeigt drei charakteristische Banden: a) eine kurzwellige Bande um 225 nm, die dem aromatischen System zugeschrieben wird, b) eine mittlere Bande im Bereich von 300 - 360 nm abhängig vom Derivat und dem Lösungsmittel, die zu einem $\pi\pi^*$ -Übergang des Moleküls gehört und c) eine intensive Bande mit einer oberen Grenze bei 420 nm, die als Charge-Transfer-Bande identifiziert wurde.¹²⁸

Das hier verwendete NBDA wird besonders in der Arbeit von GREENOUGH und BLANCHARD in verschiedenen Lösungsmitteln charakterisiert. Da NBDA in Toluol schlecht löslich ist, existieren dazu keine photophysikalischen Werte.¹²⁹ Allerdings wurden Untersuchungen zu den Fluoreszenzeigenschaften von Diethylamino-NBD und n-Propylamino-NBD in Toluol angestellt. Diese NBD Derivate besitzen in Toluol eine Quantenausbeute von $\Phi = 0.55$ für Diethylamino-NBD und $\Phi = 0.63$ für das n-Propylderivat. Die Fluoreszenzlebenszeiten betragen $\tau(\text{Diethylamino-NBD}) = 7.2 \text{ ns}$ und $\tau(\text{n-Propyl-NBD}) = 8.2 \text{ ns}$.¹²⁸ Diese Werte verringern sich deutlich, wenn die Polarität des Lösungsmittels steigt.

In dieser Arbeit wird das NBDA über eine Veresterungsreaktion kovalent an ein mit Hydroxy-Gruppen funktionalisiertes PS gebunden. Durch geringe Markierung des PS (Funktionalisierungsgrad $< 1 \text{ mol-\%}$ (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten)) hat die schlechte Löslichkeit des Farbstoffes in Toluol einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die Löslichkeit des gesamten Polymers in diesem Lösungsmittel.

3.1.3.3 Theoretische Überlegungen zum Mechanismus des Photobleichens

Bei FRAP-Messungen werden fluoreszierende Komponenten in einer Probe durch intensive Laserpulse irreversibel gebleicht. Bleichen bedeutet dabei die photochemische Umwandlung fluoreszierender Moleküle in nicht-fluoreszierende Spezies. Dieser Bleichprozess sollte möglichst schnell vonstatten gehen, da ein zu langes Bleichen die Auswertung des FRAP-Experiments aufgrund fortschreitender Diffusion erschweren kann. Für den Fluoreszenzfarbstoff bedeutet dies, dass er keine zu hohe Bleichstabilität besitzen darf. Andererseits darf der Fluoreszenzfarbstoff auch nicht zu leicht bleichbar sein, da sonst übermäßige Bleicheffekte während des Abrasterns durch den Laser auftreten können.

In der Literatur werden für den Mechanismus des Photobleichens zwei Modelle vorgeschlagen. Zum einen wird davon ausgegangen, dass beim Bestrahlen mit Licht strukturelle Änderungen im Molekül durch Reaktion mit Sauerstoff oder intramolekulare Umlagerungen zu nicht fluoreszierenden Spezies führen. Ein anderes Modell geht davon aus, dass eine Änderung der elektronischen Struktur zu einem dem Triplett-Zustand entsprechenden dunklen elektronischen Zustand führen kann.^{130,131} Ein Modell zur quantitativen Beschreibung des Photobleichens von Xanthenen wurde von CHEN et al. vorgeschlagen.¹³² Dabei wird davon

ausgegangen, dass entweder Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Photon oder zwischen Farbstoff und Sauerstoff zum Bleichen führen. In Abhängigkeit von der Anregungsintensität wurde das Bleichen eines Farbstoffes untersucht und das Modell bestätigt. Für Farbstoffe mit einem Benzoxadiazol-Gerüst existieren in der Literatur keine bestimmten Arbeiten zu Untersuchungen des Bleichmechanismus beim Bestrahlen.

3.1.4 Theorie der FRAP-Methode

FRAP-Experimente und ihre Auswertung basieren auf der Lösung der Diffusionsgleichung des zweiten FICK'schen Gesetzes. Im Gegensatz zu der Beschreibung des Diffusionsprozesses, bei dem eine bestimmte Menge der betrachteten Substanz in das System eingebracht wird, ist die Situation bei FRAP genau umgekehrt. Bei FRAP-Messungen wird die fluoreszenzmarkierte Spezies an einer Stelle in der Probe irreversibel zerstört. Somit entsteht ein Mangel der betrachteten Substanz, der aufgrund von Diffusionsprozessen von Teilchen außerhalb der gebleichten Stelle nach und nach ausgeglichen wird. Für die Diffusionsgleichung bedeutet dies jedoch lediglich eine Umkehrung des Vorzeichens. Basis für die Auswertung der FRAP-Experimente ist Gleichung (13), die für die FRAP-Auswertung folgende Form annimmt:

$$I(r, t) = I_0 - \frac{M}{(4\pi Dt)^{d/2}} \cdot e^{-\frac{r^2}{4Dt}} = I_0 - A(t) \cdot e^{-\frac{r^2}{2w^2}} \quad (51)$$

dabei ist I die Fluoreszenzintensität am Ort r und zum Zeitpunkt t , I_0 ist die Fluoreszenzintensität bei $r \rightarrow \infty$, M entspricht einer konstanten Größe, die das Produkt aus Fluoreszenzintensität und einer Länge mit der Dimensionalität als Exponenten (*Länge^d*) darstellt. Die Größe w entspricht der Standardabweichung und somit dem Radius der GAUß-Funktion bei einem Abfall der relativen Intensität auf $e^{-1/2}$. w^2 ist die Varianz der GAUß-Verteilung. Der präexponentielle Faktor wird als zeitabhängige Variable A zusammengefasst. Gleichung (51) besitzt Gültigkeit, wenn die Fluoreszenzintensität der Konzentration an Fluorophoren direkt proportional ist.

Der Diffusionskoeffizient kann sowohl aus dem präexponentiellen Faktor A als auch aus dem Exponenten bestimmt werden. Vergleicht man die Nenner der Exponenten aus Gleichung (51), so ergibt sich folgender wichtiger Zusammenhang:

$$w^2 = 2Dt \quad (52)$$

Ermittelt man w aus den Intensitätsprofilen eines FRAP-Experiments bei verschiedenen Zeiten (siehe Kapitel 4.4.2) und trägt die Varianz w^2 gegen die Zeit t auf, erhält man aus der Steigung den Diffusionskoeffizienten. Im idealen Fall ergibt sich eine Ursprungsgerade. Jedoch erhält

man bei jedem realen FRAP-Experiment einen Achsenabschnitt, wie in Abbildung 17 zu erkennen.

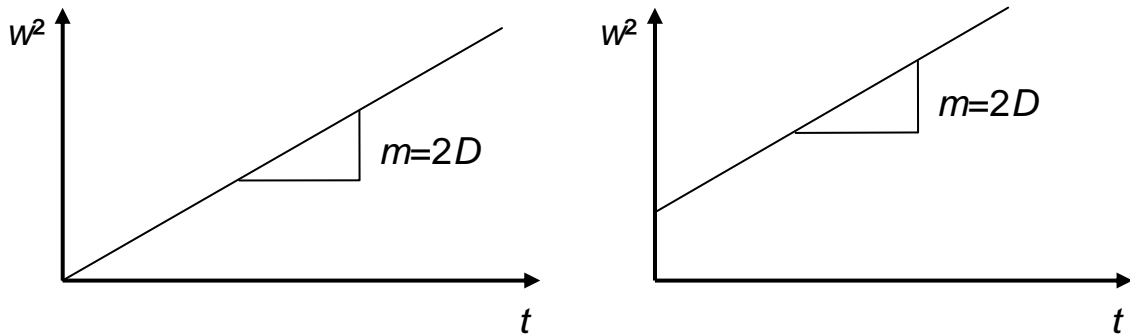


Abbildung 17 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus der Auftragung der Varianz w^2 gegen die Zeit t . Links: ideales FRAP-Experiment; rechts: reales FRAP-Experiment.

Dies liegt in der Tatsache begründet, dass die Bleichzeit nicht unendlich kurz sein kann und somit während des Bleichens schon Diffusion stattfindet. Im Idealfall erfolgt der Bleichvorgang durch einen zeitlichen DIRAC-Puls. Desweiteren besitzt der Laserstrahl eine gewisse Ausdehnung, was auch zu Abweichungen von idealen Annahmen führt. Jedoch führen diese Abweichungen nicht zu einer fehlerhaften Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, da sie nur den Achsenabschnitt und nicht die Steigung der Geraden beeinflussen.

Der Diffusionskoeffizient kann außerdem durch Analyse des präexponentiellen Faktors A ermittelt werden. Die Variable A liefert zusätzlich zu D die Möglichkeit, die Dimensionalität d der Diffusion zu bestimmen. Die Dimensionalität kann Aussagen über die Güte eines FRAP-Experiments geben. So werden bei zylinderförmig gebleichten Geometrien Dimensionalitäten von $d=2$ erwartet. Liefert die Analyse abweichende Werte, ist dies ein Anzeichen für Abweichungen vom angenommenen Modell. Es gilt:

$$\log A = -\frac{d}{2} \log t + \log \frac{M}{(4\pi D)^{d/2}} = -\frac{d}{2} \log t + K \quad (53)$$

Die Auftragung von $\log A$ gegen $\log t$ ergibt eine Gerade mit der Steigung $-d/2$. Im realen Experiment ergibt sich jedoch ein gekrümmter Kurvenverlauf an Stelle einer Geraden. Grund hierfür ist ebenso die Dauer des Bleichvorgangs als auch die endliche Breite des Laserstrahls. Im Gegensatz zur Bestimmung von D führen diese Abweichungen allerdings zu fehlerhaften Ergebnissen bei der Bestimmung der Dimensionalität d .

Diese auftretenden Abweichungen vom idealen FRAP-Experiment können sowohl in räumlicher als auch in zeitlicher Hinsicht korrigiert werden. Es werden Korrekturen für die zeitliche Verschiebung t_0 und für den Radius des anfänglichen Laserprofils w_0 eingeführt. Dies

hat folgenden Hintergrund: Ein unendlich kurzer Laserpuls führt zu einer bestimmten Ausdehnung des Bleichpunktes, da der Laser eine endliche Breite besitzt. Ist der Laser aber unendlich schmal, so wird eine gewisse Zeit benötigt, um genügend Fluorophore zu bleichen. In dieser Zeit führt die schon eintretende Diffusion zu einer Verbreiterung des Bleichpunktes. Letztlich führen diese Gründe zu Verschiebungen auf der experimentellen Zeitachse. Für die korrigierte Varianz w^2 der GAUß-Profile ergibt sich:

$$w^2 = 2Dt + w_0^2 = 2D(t + t_0) \quad (54)$$

Dieser Zusammenhang führt zu folgenden Gleichungen:

$$I(r, t) = I_0 - \frac{M}{(4\pi D(t + t_0))^{d/2}} e^{\frac{-r^2}{4D(t+t_0)}} \quad (55 \text{ a})$$

$$= I_0 - \frac{M}{(4\pi Dt + 2\pi w_0^2)^{d/2}} e^{\frac{-r^2}{4Dt + 2w_0^2}} \quad (55 \text{ b})$$

Insgesamt ist es einfacher, mit der zeitlichen Korrektur und damit Gleichung (55 a) weiter zu arbeiten. Das w^2 vs. t Diagramm liefert einen ersten Hinweis auf den Wert von t_0 . Mit der geeigneten Auftragung von $\log A$ gegen $\log t$ kann t_0 sehr gut bestimmt werden. Dies führt zu einer verlässlichen Bestimmung der Dimensionalität d . Die gesamte Auswertung ist beschrieben bei SEIFFERT et al.¹¹³

Die bisher beschriebene Auswertung gilt nur für den Fall der Einkomponentendiffusion. Liegt eine Verteilung von Diffusionskoeffizienten vor, was bei synthetischen Polymeren immer der Fall ist, muss eine erweiterte Auswertemethode benutzt werden. Dabei ist Voraussetzung, dass die Diffusion der unterschiedlichen Spezies unabhängig voneinander verläuft. Die Überlagerung der GAUß-Profile der unterschiedlich diffundierenden Spezies i ergibt folgenden Zusammenhang:

$$I(r, t) = \sum_i I_i(r, t) \\ = I_0 - \sum_i \frac{M_i}{(4\pi D_i(t + t_{0,i}))^{d/2}} e^{\frac{-r^2}{4D_i(t+t_{0,i})}} \quad (56 \text{ a})$$

$$= I_0 - \sum_i \frac{M_i}{(4\pi D_i t + 2\pi w_0^2)^{d/2}} e^{\frac{-r^2}{4D_i t + 2w_0^2}} \quad (56 \text{ b})$$

Bei der Auswertung wird ein FRAP-Experiment simuliert, so dass die Simulation so gut wie möglich die experimentellen Daten in zeitlicher und räumlicher Hinsicht beschreibt. Durch

Festsetzen von Variablen, z. B. der Dimensionalität, wird die Anpassung erleichtert. Als Ergebnis erhält man eine Diffusionskoeffizientenverteilung, aus der die Diffusionskoeffizienten und deren Anteile an der Gesamtdiffusion ermittelt werden. Abbildung 18 zeigt einen simulierten Verlauf eines FRAP-Experiments mit den dazu angepassten GAUß-Funktionen.

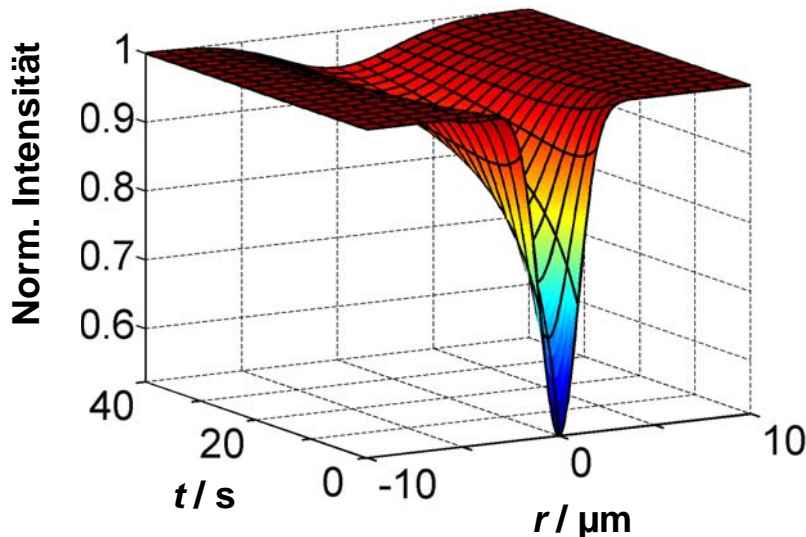


Abbildung 18 Beispiel für den räumlichen und zeitlichen Verlauf eines FRAP-Experiments (Simulation).¹¹⁴

Deutlich erkennt man die Rückkehr der Fluoreszenzintensität mit der Zeit. Gleichzeitig verbreitern sich die einzelnen Profile. Die exakte Beschreibung der Auswertung von multiplen Diffusionsprozessen mittels FRAP ist bei HAUSER et al. beschrieben.¹¹⁴

3.1.5 Abbildungsfehler der Intensitätsprofile durch Punkt-Spreiz-Funktion

Die Verzerrung oder Verwaschung von Bildobjekten aufgrund der optischen Eigenschaften des Mikroskops kann durch die Punkt-Spreiz-Funktion (PSF) (engl.: Point Spread Function) ausgedrückt werden. Die PSF beschreibt, wie eine ideale Punktquelle durch das Mikroskop abgebildet und „verschmiert“ wird. Jede Abbildung in dieser Arbeit kann dementsprechend als eine Faltung der Konzentrationsverteilung fluoreszierender Spezies mit der PSF beschrieben werden. Die PSF kann unter den verwendeten Bedingungen als rotationssymmetrisches GAUß-Profil angenähert werden. Die bei der FRAP-Analyse auszuwertenden GAUß-Profile ergeben sich durch die Faltung von drei Funktionen, die unterschiedliche Prozesse beschreiben. Dazu gehören das Bleichen mit einem Laser, der ein GAUß-förmiges Intensitätsprofil besitzt, die Verbreiterung der Konzentrationsverteilung durch Diffusion, die als GAUß-förmiger Prozess beschrieben werden kann und der Scan-Prozess mit dem Laser, der auch zum Bleichen

verwendet wurde. Dieses dreifache Faltungsproblem ergibt ein verbreitertes, GAUß-förmiges Intensitätsprofil.

Das hier verwendete 10x Objektiv hat eine Auflösungsgrenze, die durch die Breite der PSF bestimmt wird. Die Standardabweichung der Detektions-PSF beträgt $r = 651$ nm in der x - y -Ebene und kann als Auflösung der PSF beschrieben werden.⁴¹ Dies hat zur Folge, dass schmale GAUß-Profile, die beispielsweise bei der Verwendung schmaler Laser oder kurzer Bleichzeiten entstehen können, beim Abbilden fehlerhaft verbreitert dargestellt werden. Die zur Einkomponentenauswertung verwendete Standardabweichung w wird als fehlerhaft zu groß gefunden. Diffusion führt zu einem Konzentrationsausgleich und somit zu einer Verbreiterung der Profile, so dass der relative Abbildungsfehler mit der Zeit abnimmt. Im w^2 gegen t Diagramm ergibt sich eine Kurve mit positiver Krümmung. Dieser Abbildungsfehler führt demnach zu einem scheinbar niedrigeren Diffusionskoeffizienten insbesondere im Fall von langsam diffundierenden Spezies. Bei schnelleren Diffusionsprozessen spielt der Abbildungsfehler nur noch eine untergeordnete Rolle, da die Verbreiterung durch das Abbilden relativ klein im Verhältnis zur gesamten Breite eines GAUß-Profils ist.

In der Literatur werden die Detektions-PSF und ihr Einfluss auf die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten u.a. bei JONASSON et al. beschrieben.¹¹² Diese Arbeitsgruppe entwickelte eine pixel-basierte Auswertung von FRAP-Experimenten, die neben der Bestimmung von D auch eine Fehlerabschätzung unter Einbeziehung des Rauschens erlaubt. Der dort verwendete Bleichfleck besitzt allerdings eine Größe von ca. $50\text{ }\mu\text{m}$ im Vergleich zu Bleichpunkten mit einem Radius von $3 - 10\text{ }\mu\text{m}$, wie sie in der vorliegenden Arbeit vorkommen. JONASSON et al. haben durch Simulationen herausgefunden, dass der Diffusionskoeffizient kleiner wird, wenn sich die Auflösung der PSF verschlechtert. Für ihre Untersuchungen ist dieser Fehler aufgrund des Durchmessers der gebleichten Region zu vernachlässigen, da der Radius des Bleichflecks einem Vielfachen der Auflösung der Detektions-PSF entspricht. BRAECKMANS et al. behandelten ebenfalls diese Thematik.¹¹⁵ Sie zeigen experimentell, dass ein zu niedriger Diffusionskoeffizient gefunden wird, wenn der Radius des Bleichflecks zu klein im Verhältnis zur Detektions-PSF gewählt wird. Für das von BRAECKMANS et al. vorgestellte Modell, das auf der Auswertung der zeitlichen Fluoreszenzwiederkehr basiert, muss deshalb vor jedem Experiment die optimale Größe der zu bleichenden Fläche bestimmt werden.

In Kapitel 4.4.5 werden Ergebnisse beschrieben, bei denen experimentell der Einfluss der PSF auf die hier beschriebene FRAP-Auswertung untersucht wurde.

3.2 Rheologische Untersuchungen

3.2.1 Einleitung

Während die in dieser Arbeit verwendeten fluoreszenzmarkierten Polymere mittels FRAP untersucht werden, kann die Charakterisierung der polymeren Matrix, in der die Diffusion stattfindet, mittels Rheometrie erfolgen.

Die Rheologie (von griechisch „rheos“: der Fluss, das Fließen) umfasst Untersuchungen zum Fließ- und Deformationsverhalten von Flüssigkeiten und Festkörpern. Dabei wird von zwei Extremzuständen ausgegangen. Auf der einen Seite wird die idealviskose, NEWTON'sche Flüssigkeit betrachtet, auf der anderen Seite der idealelastische, HOOKE'sche Festkörper. Jedes reale Material besitzt allerdings einen viskosen und einen elastischen Anteil. Diese Materialeigenschaft wird als Viskoelastizität bezeichnet. Die Rheologie ist demnach eine geeignete Methode zur Bestimmung der makroskopischen Eigenschaften von Gelen und Netzwerken.^{13,133-135}

3.2.2 Elastizität und Viskosität

Polymere sind Prototypen viskoelastischer Materialien, da sie sehr ausgeprägt gleichzeitig viskoses und elastisches Verhalten zeigen. Das viskoelastische Verhalten einer Flüssigkeit lässt sich in einem Ersatzschaltbild durch Reihenschaltung einer Feder und eines Dämpfers beschreiben und ist als MAXWELL-Modell bekannt. Viskoelastische Festkörper sind besser beschreibbar durch das so genannte KELVIN-VOIGT-Modell. Dieses besteht aus einer Parallelschaltung von Dämpfer und Feder. Viskoelastisches Verhalten besteht demnach aus einer Kombination der Gesetze von NEWTON und HOOKE.

Das HOOKE'sche Gesetz beschreibt das elastische Verhalten eines idealen Festkörpers. Dargestellt werden kann dies durch die Zwei-Platten-Anordnung wie in Abbildung 19 zu sehen.

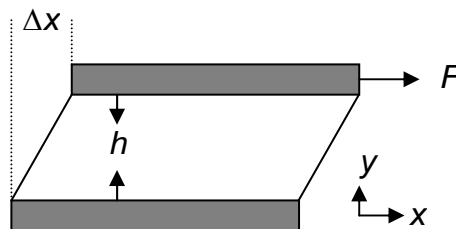


Abbildung 19 Zwei-Platten-Anordnung: Zwischen den Platten befindet sich eine Probe, die durch Bewegung der oberen Platte in x-Richtung geschert wird.¹³

Zwischen zwei Platten mit dem Abstand h befindet sich ein idealer Festkörper. Es wird angenommen, dass eine vollkommene Wandhaftung zwischen Material und Platte vorliegt. Die obere Platte ist beweglich, die untere ist starr. Bewegt nun eine Kraft F die obere Platte in x -

Richtung, so wird das Material geschert. Die Scherspannung σ ist definiert als das Verhältnis von aufgewandter Kraft F und Querschnittsfläche A . Es gilt:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (57)$$

Die entstandene Scherdeformation γ wird als Verschiebung Δx relativ zu der Probendicke h beschrieben:

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h} \quad (58)$$

Handelt es sich um einen idealelastischen Festkörper, so sind Scherspannung und Scherdeformation direkt proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist der Schubmodul G . Es gilt das HOOKE'sche Gesetz:

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (59)$$

Festkörper, die diesem Gesetz gehorchen, werden als idealelastische Festkörper bezeichnet. Bei größeren Deformationen werden Abweichungen vom HOOKE'schen Verhalten beobachtet und Gleichung (59) muss erweitert werden, beispielsweise durch eine Reihenentwicklung.

Handelt es sich bei dem Material zwischen den Platten um eine Flüssigkeit, so ist die Schubspannung nicht länger proportional der Deformation, sondern sie ist der Deformationsrate $\dot{\gamma}$ proportional. Das Verhältnis der beiden Größen wird als Viskosität oder Fließwiderstand η bezeichnet. Es gilt das NEWTON'sche Gesetz:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (60)$$

Flüssigkeiten, die dieser Gesetzmäßigkeit gehorchen, werden als NEWTON'sche Flüssigkeiten bezeichnet.

3.2.3. Messung der viskoelastischen Eigenschaften durch Oszillationsversuche

Oszillationsversuche eignen sich hervorragend, um viskoelastisches Verhalten zu untersuchen. Diese Methode wird auch als dynamisch-mechanische Analyse (DMA) bezeichnet.¹³³ Ihr Vorteil besteht darin, dass das viskoelastische Verhalten von Materialien direkt auf verschiedenen

Zeitskalen untersucht werden kann, indem die Scherfrequenz verändert wird. Für den Fall des idealelastischen Festkörpers ergibt sich für oszillatorische Scherexperimente folgender Zusammenhang:

$$\sigma(t) = G \cdot \gamma(t) \quad (61)$$

mit G dem elastischen Schubmodul. Für die periodische Scherdeformation gilt die folgende Formel:

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega t) \quad (62)$$

mit γ_A der maximalen Deformationsamplitude und ω der Kreisfrequenz. Für elastische Materialien sind die Schubspannungs- und Scherdeformationskurve „in Phase“ und entsprechen einem sinusförmigen Verlauf.

Für idealviskose Flüssigkeiten gilt nach NEWTON für Oszillationsversuche:

$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (63)$$

wobei η die Viskosität ist. Die Schubspannungskurve ist „in Phase“ mit der Deformationsgeschwindigkeit. Sie ist allerdings in Bezug zur Deformation um einen Phasenwinkel δ von $\pi/2$ verschoben. Wird der Deformationsverlauf als Sinuskurve dargestellt, so ergibt sich für die Schubspannung und für die Deformationsgeschwindigkeit ein kosinusförmiger Verlauf.

Im Fall viskoelastischer Materialien ergibt sich bei Vorgabe einer bestimmten Deformation folgender Zusammenhang für die resultierende Schubspannung:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (64)$$

wobei der Phasenwinkel δ frequenzabhängig ist und Werte zwischen 0 und $\pi/2$ annehmen kann. Für idealelastische Materialien ist $\delta = 0$ und für die NEWTON'sche Flüssigkeit beträgt $\delta = \pi/2$. Durch Separation der resultierenden Schubspannung in zwei zueinander orthogonale Komponenten G' und G'' ergibt sich:

$$\sigma(t) = \gamma_A [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (65)$$

Der elastische Modul G' ist ein Maß für die während des Scherprozesses im Probenmaterial gespeicherte Deformationsenergie. Der Verlustmodul G'' dagegen kann als ein Maß für die

während der Deformation dissipierte Energie angesehen werden. Sie hängen durch folgende Formel direkt zusammen:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (66)$$

Den Quotienten aus elastischem und viskosem Modul bezeichnet man als Verlustfaktor:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (67)$$

Der Phasenwinkel δ kann dementsprechend auch als Verlustwinkel bezeichnet werden. Der Verlustfaktor kann zur Charakterisierung von Festkörpern und Gelen herangezogen werden. So besitzen starre Festkörper beispielsweise ein Verhältnis von $G':G''$ von 100:1 bis 1000:1 (entsprechend einem Verlustwinkel von $\delta = 0.573^\circ - 0.057^\circ$).¹³³

Für die Charakterisierung von vernetzten Polymeren bedient man sich der Frequenzabhängigkeit der Moduli, das heißt, dem zeitabhängigen Deformationsverhalten der Probe. So zeigt ein Gel im Bereich niedriger Frequenzen, gleichbedeutend mit langen Relaxationszeiten, ein frequenzunabhängiges Verhalten. Es wird ein elastischer Gleichgewichtsmodul G'_0 im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ erhalten. Dieser Wert wird benutzt, um mit Gleichung (49) charakteristische Netzwerkparameter zu ermitteln. Außerdem gilt für Gele $G' > G''$. Viskoelastische Flüssigkeiten zeigen kein frequenzunabhängiges Verhalten des elastischen Moduls G' . Der Bereich langer Relaxationszeiten wird dominiert vom Verlustmodul und es gilt $G'' > G'$. Im Bereich hoher Frequenzen schließt sich an das gummielastische Plateau der Glasübergangsbereich an. Im Glaszustand verhalten sich Polymere energieelastisch. Dieses frequenzabhängige Verhalten des elastischen Moduls ist in Abbildung 20 gezeigt.

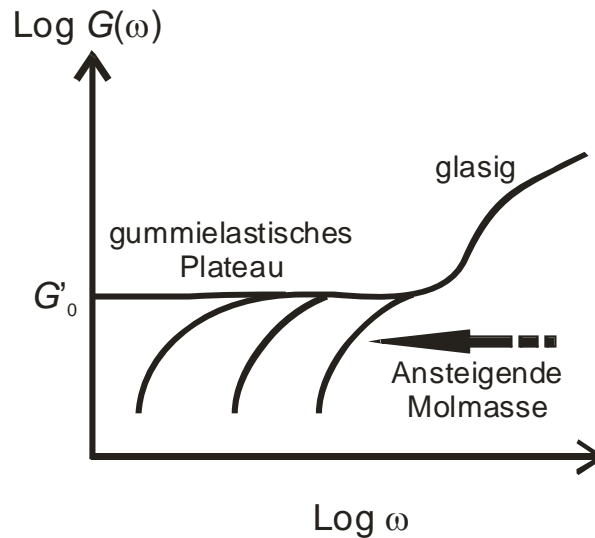


Abbildung 20 Frequenzabhängiges Verhalten des elastischen Moduls G' für ein vernetztes Polymer mit Gleichgewichtsmodul G'_0 und drei unvernetzte Polymere mit unterschiedlichen Molmassen.

Die Frequenzabhängigkeit von G' und G'' nutzten CHAMBON und WINTER, um den Gelpunkt zu ermitteln.¹³⁶ Dort, wo der elastische und der viskose Modul eine identische Frequenzabhängigkeit zeigen, definierten sie den Gelpunkt:

$$G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n \quad (68)$$

mit $0 < n < 1$. Dies ist nicht zwangsläufig der Schnittpunkt $G' = G''$, der ebenfalls oftmals als Gelpunkt bezeichnet wird.^{137,138} Der Schnittpunkt kann aber als grobe Abschätzung für den Sol-Gel-Übergang angesehen werden.

Diese Überlegungen gelten nur für Untersuchungen, die im linear-viskoelastischen Bereich der Probe durchgeführt werden. Der linear-viskoelastische Bereich ist gegeben, wenn sowohl der elastische als auch der viskose Modul unabhängig von der Deformation beziehungsweise Schubspannung sind. Desweiteren wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Gelen um homogen vernetzte Systeme ohne störende Netzwerkdefekte handelt.

3.2.4 Rheologische Messungen mit gleichzeitiger Bestrahlung

Die oszillatorischen Rheologiemessungen wurden an einem Gemini Rheometer der Firma Malvern (ehemals Bohlin) Instruments GmbH (Herrenberg) mit einer Kegel-Platte-Anordnung durchgeführt. Dabei wurde die Edelstahlplatte durch Quarzglas ersetzt, damit eine Bestrahlung der Probe während den rheologischen Messungen möglich war. Der Durchmesser des Kegels beträgt 4 cm und der Kegelwinkel ist $\alpha = 4^\circ$. Der schematische Aufbau des Rheometers ist in Abbildung 21 zu sehen.

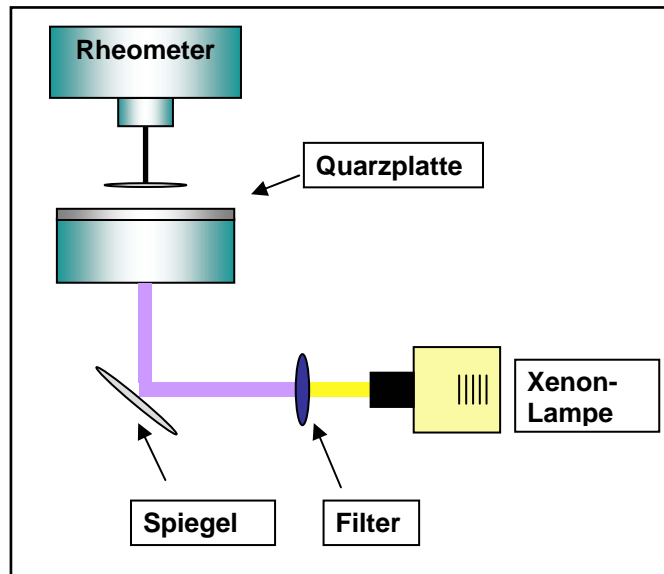


Abbildung 21 Schematischer Aufbau des Rheometers mit Kegel-Platte-Geometrie und Bestrahlungsvorrichtung zur photochemischen Vernetzung der Probe während der Messung.

Durch diesen Umbau entfiel die Möglichkeit, die Proben während der Messungen zu temperieren. Alle oszillatorischen Messungen fanden somit bei Raumtemperatur statt. Die Messfrequenz betrug jeweils $\omega = 1$ Hz, die Schubspannung wurde je nach Probe zwischen $\sigma = 0.5$ und 1 Pa gewählt. Vor den Messungen wurde durch einen Amplituden-Sweep an vergleichbaren Systemen sichergestellt, dass der linear-viskoelastische Bereich nicht verlassen wird. Bei den Messungen der Vernetzungsreaktion wurden Messpunkte alle 15 bis 30 Minuten aufgenommen. Dazwischen wurde die Oszillation des Kegels unterbrochen, um die Vernetzung nicht unnötig zu beeinflussen.

Für die Viskositätsmessungen wurde die Quarzplatte gegen eine temperierbare Metallplatte getauscht. Diese Messungen wurden bevorzugt im Rotationsmodus durchgeführt.

3.3 Statische Lichtstreuung

3.3.1 Einleitung

In dieser Arbeit wird die Diffusion von polymeren Sonden beim Übergang vom Sol zum Gel untersucht. Dabei ist es gewünscht, homogene Gele zu synthetisieren, um eine räumlich einheitliche Dynamik der Tracer zu erhalten. Die statische Lichtstreuung stellt eine geeignete Methode dar, wenn Aussagen über die topologische Mikrostruktur von Netzwerken und Gelen getroffen werden sollen. Durch die Tatsache, dass Gele im Allgemeinen stärker streuen als Polymere im Sol-Zustand, bietet sich die Analyse der Exzessstreuung an, um Informationen über räumliche Inhomogenitäten von Gelen zu bestimmen.

Bei der Lichtstreuung handelt es sich um verschiedene physikalische Phänomene, wie zum Beispiel Beugung, Brechung, Reflexion usw., die einen Lichtstrahl ablenken und eventuell auch seine Wellenlänge verändern können. In dieser Arbeit wird die statische Lichtstreuung benutzt. Man spricht von elastischer oder auch kohärenter Streuung. Daneben gibt es auch die dynamische Lichtstreuung und die RAMAN-Streuung als Vertreter der quasi-elastischen bzw. nicht-elastischen Lichtstreuung.

3.3.2 Streuung an kleinen Teilchen

Es werden zunächst nicht-wechselwirkende Moleküle betrachtet, die klein im Verhältnis zur eingestrahlten Wellenlänge λ sind (Durchmesser $d < \lambda/20$). Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um Gase. In Abbildung 22 ist ein Schema eines typischen Lichtstreuexperimentes dargestellt. Das entlang der z-Achse einfallende Licht sei vertikal (parallel zur x-Achse) polarisiert. Der Detektor hat einen Abstand r von der Probe. Er detektiert das Streulicht beim Streuwinkel θ in der y-z-Ebene.

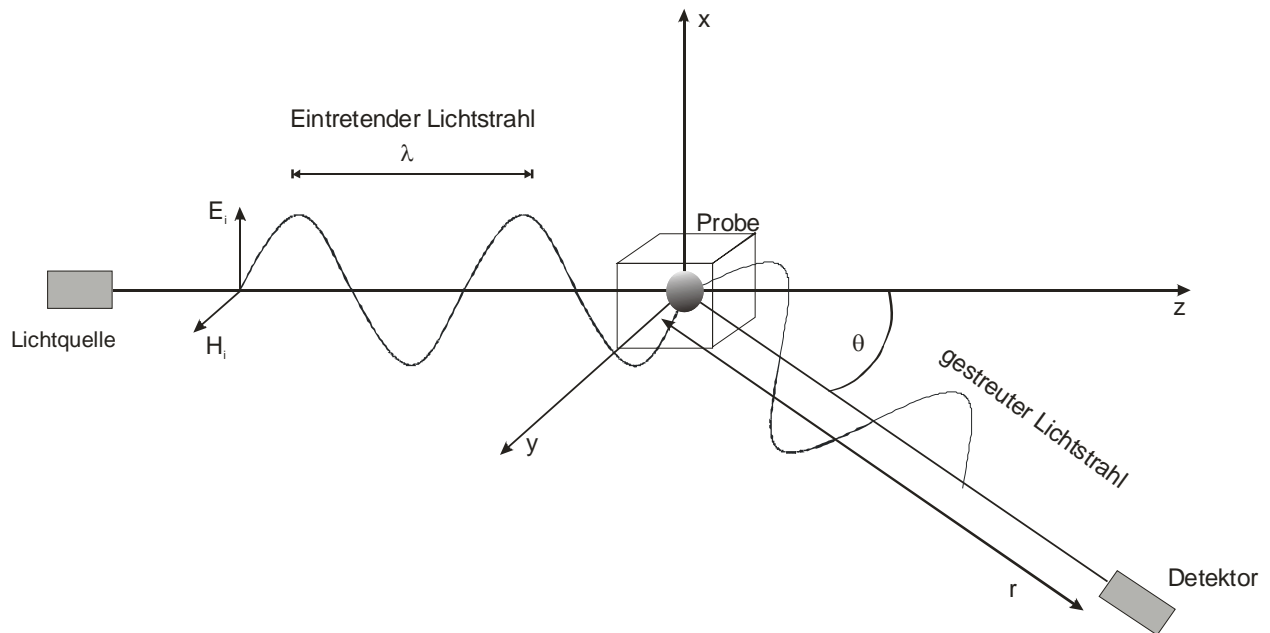


Abbildung 22 Schema eines typischen Lichtstreuexperiments; nach RUBINSTEIN¹³.

Die Intensität des gestreuten Lichts \bar{I} von allen Molekülen in einem Volumen entspricht der Summe der Intensitäten jedes einzelnen Moleküls. Es gilt:¹³

$$\bar{I} = \frac{c N_A}{M} \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} \alpha^2 I_i \quad (69)$$

mit c der Konzentration, N_A der AVOGADRO-Zahl, M der Molmasse der Teilchen, I_i der Intensität des einfallenden Lichtstrahls und α der Polarisierbarkeit des Moleküls .

Für kleine Teilchen ist die Streuintensität unabhängig vom Beobachtungswinkel θ . Diese Annahme ist für größere Teilchen nicht mehr erfüllt, und die Streuintensität wird winkelabhängig.

3.3.3 Streuung an Polymerlösungen

Polymerlösungen lassen sich mit Lichtstreuung nur untersuchen, wenn Lösungsmittel und Polymer unterschiedliche Brechungsindizes besitzen und somit ein Kontrast in der Probe existiert. Für die Intensität des gestreuten Lichts gilt folgende Gleichung:¹³

$$\bar{I} = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{cM}{N_A} I_i \quad (70)$$

wobei dn/dc das Brechungsindexinkrement ist und n dem Brechungsindex der Lösung entspricht. Das Verhältnis von Streuintensität pro Einheitsvolumen \bar{I} bei dem Streuwinkel θ zur

Intensität des eingestrahnten Lichts I_i multipliziert mit dem Quadrat des Abstands der Probe zum Detektor wird als RAYLEIGH-Verhältnis bezeichnet. Es ist eine wichtige Größe, die die Abschwächung des Lichts beim Passieren einer Probe beschreibt und soll auch für die spätere Auswertung herangezogen werden. Es gilt:^{13,139}

$$R_\theta = \frac{\bar{I} r^2}{I_i} \quad (71)$$

Mit der obigen Beziehung ergibt sich für das RAYLEIGH-Verhältnis folgender Zusammenhang:

$$R_\theta = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{cM}{N_A} = KcM \quad (72)$$

mit K der optischen Konstante.

Diese bis jetzt betrachteten Beziehungen gelten allerdings nur für verdünnte Lösungen mit Molekülen, die klein gegenüber der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts sind. Handelt es sich um Moleküle mit einem Durchmesser von $d > \lambda/20$, was auf viele Polymere zutrifft, so beobachtet man eine Abschwächung der Streustrahlung bei größeren Beobachtungswinkeln θ . Dieses Phänomen hat seine Ursache in der intramolekularen Interferenz des gestreuten Lichts. Derselbe Wellenzug des eingestrahnten Lichts ist in der Lage, innerhalb eines großen Moleküls mehrere Dipole zu induzieren. Deren emittierte Strahlung kann dann durch destruktive Interferenz die Intensität des gestreuten Lichts verringern. Bei $\theta = 0^\circ$ findet keine Abschwächung der Streustrahlung statt, jedoch ist dieser Winkel messtechnisch nicht zu erfassen. Für größere Winkel entstehen für die emittierte Strahlung, die von zwei induzierten Dipolen innerhalb eines Moleküls ausgesendet wird, Gangunterschiede, die zur teilweisen Auslöschung des Streulichts führen können.

Die winkelabhängige Abschwächung lässt sich durch den Streufaktor $P(\theta)$ beschreiben. Für das RAYLEIGH-Verhältnis gilt:¹³

$$R(\theta) = R(0) \cdot P(\theta) \quad (73)$$

mit $R(0)$ dem RAYLEIGH-Verhältnis bei $\theta = 0^\circ$, wo keine intramolekulare Interferenz auftritt. Meist wird nicht der Winkel θ als Bezug zur Position des Detektors verwendet, sondern der Streuvektor q . Dieser ist definiert als:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (74)$$

mit n dem Brechungsindex des Mediums und λ_0 der Wellenlänge im Vakuum.

3.3.4 Lichtstreuung an halbverdünnten Lösungen und Gelen

Im Vergleich zu verdünnten Lösungen zeigen halbverdünnte Polymerlösungen und Polymergele ein viel komplexeres Streuverhalten. Die halbverdünnte Lösung zeichnet sich dadurch aus, dass einem geringen Polymeranteil eine starke Überlappung der Makromoleküle jenseits der Überlappungskonzentration c^* gegenübersteht. Theorien in diesem halbverdünnten Konzentrationsbereich werden zumeist in Form der statischen (ξ_s) und der dynamischen (ξ_h) Korrelationslänge beschrieben, welche in diesem Bereich molmassenunabhängig sind.¹³⁹ Experimentell erhält man aus statischen Lichtstreuemessungen, also der Messung der winkelabhängigen, zeitlich gemittelten Streuintensität von halbverdünnten Polymerlösungen, statische Korrelationslängen, mit denen eine apparente Molmasse M_{app} und ein apparenter Gyrationsradius $R_{g, app}$ berechnet werden können.¹³⁹ Entsprechend liefern dynamische Messungen an den Systemen apparente hydrodynamische Radien $R_{h, app}$. Oberhalb c^* verkleinern sich die Werte für M_{app} und $R_{g, app}$ bei Konzentrationserhöhung aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen unterschiedlicher Polymere. Betrachtet man lediglich die Streueigenschaften der halbverdünnten Lösungen, so können diese Systeme als verdünnte Polymerlösungen mit den ermittelten apparenten Werten für die Molmasse und den Gyrationsradius angesehen werden.¹³⁹

Polymergele und -netzwerke besitzen zusätzlich die Eigenschaft, dass sie eine höhere Streuintensität als eine vergleichbare unvernetzte Probe besitzen. Bei der Beschreibung der Streueigenschaft von Gelen bedient man sich dem c^* -Theorem.^{4,140} Dies besagt, dass eine elastische Kette zwischen zwei benachbarten Netzknotenpunkten eines neutralen Gels im Quellungsgleichgewicht die gleichen Konformationen annimmt, wie ein entsprechendes Knäuel bei der Überlappungskonzentration besitzt. Diese Netzketten zeigen somit das Verhalten von Polymerknäuel in verdünnter Lösung. Es wäre somit zu erwarten, dass ein Gel und eine halbverdünnte Lösung vergleichbarer Konzentration ein ähnliches Streuverhalten zeigen sollten. Dies wird allerdings experimentell nicht beobachtet. In den meisten Fällen werden höhere Streuintensitäten beobachtet. Diese erhöhte, nicht-ergodische Streustrahlung wird auf „eingefrorene“ Inhomogenitäten zurückgeführt, die sich während des Sol-Gel-Prozesses bilden. Dafür verantwortlich sind vor allem die sich bildenden Vernetzungspunkte. Dieser Teil der Streustrahlung wird als Exzessstreuung $R_E(q)$ bezeichnet. Neben der Streuung durch diese Netzwerkheterogenitäten zeigen Gele auch einen ergodischen Beitrag zur gesamten

Streuintensität. Dieser Anteil $R_T(q)$ wird durch die thermischen Fluktuationen der Netzketten und die nicht an das Gel angebundene Sol-Fraktion hervorgerufen und entspricht im wesentlichen der Streuung, die eine unvernetzte Lösung vergleichbarer Konzentration zeigt ($R_{Lsg}(q)$). Insgesamt lässt sich die Streuung eines Gels $R_{Gel}(q)$ in zwei Beiträge aufspalten:

$$R_{Gel}(q) = R_T(q) + R_E(q) \quad (75)$$

wobei angenommen wird, dass $R_T(q) = R_{Lsg}(q)$.

Durch Bestimmung der Exzessstreuung kann direkt auf die Inhomogenitäten geschlossen werden, die sich während der Gelierung gebildet haben. Diese räumlichen Heterogenitäten treten typischerweise auf einer Größenordnung von 10 - 100 nm auf.¹⁴¹⁻¹⁴³ Eine gute Übersicht über die Bildung von Inhomogenitäten in Gelen gibt der Artikel von SHIBAYAMA.¹⁴³ Nach der DEBYE-BUECHE-Theorie liefert $R_E(q)$ Aussagen über das mittlere Schwankungsquadrat des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$ und über das Volumen ξ_s^3 in dem diese Schwankungen auftreten.^{76,144,145} Diese Theorie aus dem Jahr 1949 wurde jedoch zunächst für inhomogene Festkörper aufgestellt, um sie dann später auch auf Gele anzuwenden. Für die Exzessstreuung gilt nach DEBYE-BUECHE:

$$R_E(q) = \frac{8\pi K_{DB} \xi_s^3 \langle \eta^2 \rangle}{(1 + q^2 \xi_s^2)^2} \quad (76)$$

mit K_{DB} der DEBYE-BUECHE-Konstante

$$K_{DB} = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^4} \quad (77)$$

In den 90er Jahren entwickelten PANYUKOV und RABIN eine Theorie zur Beschreibung von räumlichen Inhomogenitäten in Gelen bei der Bildung von statistisch vernetzten Polymern Gelen.^{140,146}

3.3.5 Experimentelle Durchführung

In dieser Arbeit wurden alle statischen Lichtstreuemessungen bei 25°C an einer modifizierten SOFICA SLS-Apparatur durchgeführt, die mit einer Steuerungssoftware von GERNOT BAUR (SLS-Systemtechnik, Version 5.0) ausgestattet war. Bei dem zur Verfügung stehenden Laser handelte es sich um einen He/Ne-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. Statische Lichtstreuemessungen liefern die massenmittlere Molmasse M_w , den Gyrationsradius R_g und den zweiten Virialkoeffizienten A_2 . Außerdem erhält man durch die winkelabhängige Messung der mittleren Streuintensitäten mit der DEBYE-BUECHE-Methode Aussagen über Inhomogenitäten von Gelen. Alle Proben wurden vor den Messungen gefiltert (Porengröße der PTFE-Filter: $1 \mu\text{m}$). Zur Molmassenbestimmung wurden Quarzglasküvetten mit einem Durchmesser von 2.1 cm benutzt. Die Untersuchungen der Gele fanden in Küvetten für NMR-Messungen mit einem Durchmesser von 1 cm statt.

4. Experimenteller Teil und Voruntersuchungen

4.1 Verwendete Polymere

Zur Untersuchung der Dynamik linearer Makromoleküle in Polymersystemen wurden in dieser Arbeit ausschließlich PS-Polymere sowohl für die Sonden- als auch für die Matrixmoleküle benutzt. Um molmassenspezifische Aussagen treffen zu können, wurden Makromoleküle verwendet, die eine geringe Polydispersität besitzen. Diese wurden von der Firma *Pressure Chemical Co.* (Pittsburgh, PA, USA) erworben. Folgende PS-Polymere wurden in dieser Arbeit eingesetzt:

Tabelle 1 Kommerziell erworbene und in dieser Arbeit verwendete, lineare Polystyrole.

<i>Bezeichnung</i>	<i>M_w / g/mol</i>	<i>Polydispersität</i>
50k	50 000	< 1.06
123k	123 000	< 1.08
200k	200 000	< 1.06
390k	390 000	< 1.06
650k	650 000	< 1.06
900k	900 000	< 1.06
2000k	2 000 000	< 1.3

Zusätzlich wurde „PS168br“ mit einer Polydispersität von $PD \approx 2.1 - 2.2$ und einer mittleren Molmasse von $M_N = 168\,000\text{ g/mol}$ ($M_w = 370\,000\text{ g/mol}$) für die Untersuchungen als Sonden- und Matrixmolekül eingesetzt, um auch Einflüsse der Polydispersität auf die Dynamik polymerer Sonden zu klären.

Neben der Studie der Dynamik linearer Polymere sollten außerdem sternförmige Polymere untersucht werden. Die PS-Sterne wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. VANA (Institut für Physikalische Chemie, GEORG-AUGUST-Universität Göttingen) zur Verfügung gestellt und zielgerichtet funktionalisiert.

4.1.1 Synthese und Charakterisierung der linearen Tracer-Copolymere

Um FRAP-Messungen an Polymeren durchzuführen, ist es erforderlich, fluoreszenzmarkierte Makromoleküle zu synthetisieren. Die linearen Sondenpolymere (Tracer) wurden durch polymeranaloge Hydroxyalkylierung und anschließende STEGLICH-Veresterung mit einem Fluoreszenzfarbstoff dargestellt. Ein wichtiger Punkt dabei ist der Grad der Funktionalisierung mit Farbstoff. Dieser sollte so gering wie möglich gehalten werden, um die Eigenschaften des PS nur minimal zu beeinflussen.

4.1.1.1 Hydroxyalkylierung

Die Einführung einer Hydroxyfunktion erfolgt ausgehend von PS durch eine elektrophile aromatische Substitution eines H-Atoms durch Propylenoxid am Phenylring (Abbildung 23). Zinnchlorid wird als LEWIS-Säure eingesetzt. Es entsteht ein Poly(styrol-co-(*para*-(2-hydroxyisopropyl)styrol)).¹⁴⁷

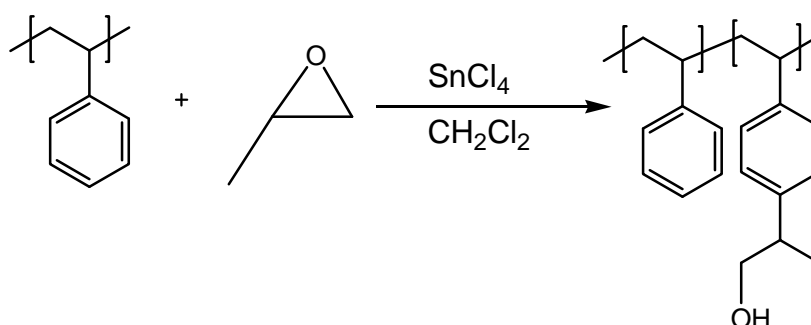


Abbildung 23 Einführung der Hydroxyfunktion durch elektrophile aromatische Substitution von Propylenoxid an PS mit Zinnchlorid als Katalysator in Dichlormethan.

Synthesedurchführung

Es werden 0.3 g Polymer in 5 mL frisch destilliertem Dichlormethan gelöst und mit 0.17 mL (0.5 mol-eq., bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) SnCl_4 versetzt. Dazu werden 2 μL (0.01 mol-eq., bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) Propylenoxid gegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 5-6 h gerührt. Die Lösung wird mit Dichlormethan auf 10 mL aufgefüllt und das funktionalisierte Polymer aus dieser Lösung in 80-100 mL Methanol ausgefällt, gefiltert und getrocknet.

Die Bestimmung des Funktionalisierungsgrades erfolgt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Mit dem Integral der aromatischen PS-Protonen und der Alkylprotonen an α -C (1H) und β -C (2H) des Hydroxyisopropylrestes lässt sich der Anteil an eingeführten Hydroxyfunktionen bestimmen. Die Methylgruppen können zu dieser Bestimmung nicht genutzt werden, da sie unter dem breiten Signal der Alkylprotonen des PS-Rückgrates liegen.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.54 - 2.30 (m, CH bzw. CH_2 PS-Rückgrat, CH_3 Alkylrest), 2.54 - 2.92 (m, CH Alkylrest), 3.30 - 3.68 (m, CH_2 Alkylrest), 6.10 - 7.39 (m, $\text{H}_{\text{aromat., PS}}$) ppm.

Es hat sich herausgestellt, dass der Umsatz dieser Reaktion in den meisten Fällen zwischen 10 und 30% beträgt. Der Funktionalisierungsgrad des PS errechnet sich somit zu 0.1 – 0.3 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) und ist demzufolge sehr niedrig. Ein höherer Umsatz ließe sich durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erreichen, jedoch wurden diese milden Bedingungen gewählt, um ungewünschte Verbreiterungen der Molmassenverteilungen zu vermeiden.

Es wurde hier bewusst eine funktionelle Gruppe an β -Position der Seitengruppe des PS eingeführt, obwohl Hydroxy- oder auch Aminogruppen in α -Stellung einfacher darzustellen sind. Jedoch besitzt die α -Position den Nachteil, dass die sehr reaktive Benzylposition ungewollte Nebenreaktionen liefern oder direkt in gewünschte Reaktionsmechanismen eingreifen kann. Durch eine zusätzliche Methylengruppe als Spacer wird diese Problematik verringert.

4.1.1.2 Markierung mit Fluoreszenzfarbstoff

Ausgehend vom hydroxyalkylierten PS-Copolymer erfolgt die Anbindung des Fluoreszenzfarbstoffs 6-(7-Nitrobenzofurazan-4-ylamino)hexansäure (NBDA) mittels der STEGLICH-Veresterung (Abbildung 24). Dabei handelt es sich um eine Veresterungsreaktion, bei der die Säuregruppe mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) aktiviert wird. Beschleunigt wird die Reaktion durch das als Katalysator wirkende Dimethylaminopyridin (DMAP). Die STEGLICH-Veresterung ist eine milde Reaktion und wird im Besonderen bei sterisch gehinderten und säurelabilen Edukten angewendet.¹⁴⁸

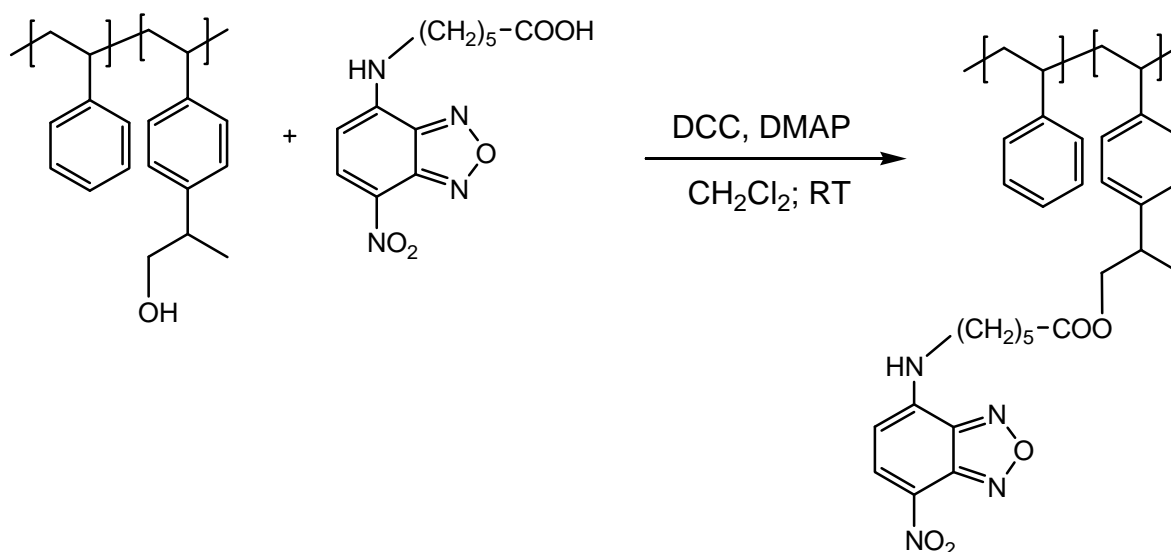


Abbildung 24 Darstellung des polymeren Tracers über die STEGLICH-Veresterung. DCC: Dicyclohexylcarbodiimid, DMAP: Dimethylaminopyridin, RT: Raumtemperatur.

Zunächst bildet sich aus NBDA und DCC ein O-Acylisoharnstoff, der eine höhere Reaktivität als die freie Säure besitzt. Der Alkohol greift am Carboxyl-Kohlenstoffatom an und unter Bildung des stabilen Dicyclohexylharnstoffs bildet sich der gewünschte Ester. Das zugegebene DMAP wirkt als Katalysator und erleichtert die Bildung des Esters unter Entstehung eines reaktiven Amids, das als Aktivester bezeichnet werden kann. Ist DMAP nicht anwesend, so entsteht durch Acylwanderung ein N-Acylharnstoff als Nebenprodukt, da Alkohole eine zu geringe Nucleophilie

besitzen und damit die Entstehung des Esters zu langsam verläuft, um die Bildung des Acylharnstoffs zu vermeiden.

Synthesedurchführung

Es werden 0.1 – 0.3 g des Poly(styrol-co-(*para*-(2-hydroxy-isopropyl))styrol) in 5 mL frisch destilliertem Dichlormethan gelöst. Nacheinander werden 10 mol-eq. (bezogen auf hydroxyalkylierte Styrol-Einheiten) des Fluoreszenzfarbstoffes NBDA, 20 mol-eq. DMAP und 10 mol-eq. DCC hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird im Dunkeln bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Danach verdünnt man die Lösung mit Dichlormethan auf das doppelte Volumen und fällt das fluoreszenzmarkierte Polymer in 100 mL Methanol aus und trocknet es an Luft. Da bei dieser Reaktion mit einem Überschuss an Farbstoff gearbeitet wird, muss die nicht angebundene Fraktion an NBDA durch sorgfältiges Waschen mit Methanol entfernt werden. Es empfiehlt sich, das getrocknete markierte Polymer nochmals in Dichlormethan zu lösen und wieder in Methanol auszufällen. Der Umsatz dieser Reaktion beträgt zwischen 70 und 90 %.

Der Grad der Anbindung des NBDA an die Hydroxyfunktionen wird mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Als Lösungsmittel dient dabei Tetrahydrofuran. Grund dafür ist die bessere Löslichkeit von NBDA in Tetrahydrofuran gegenüber der Löslichkeit in Toluol. Abbildung 25 zeigt das Absorptionsspektrum von NBDA in Tetrahydrofuran. Das Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$ und der Absorptionskoeffizient beträgt bei dieser Wellenlänge $\epsilon = 19\,200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

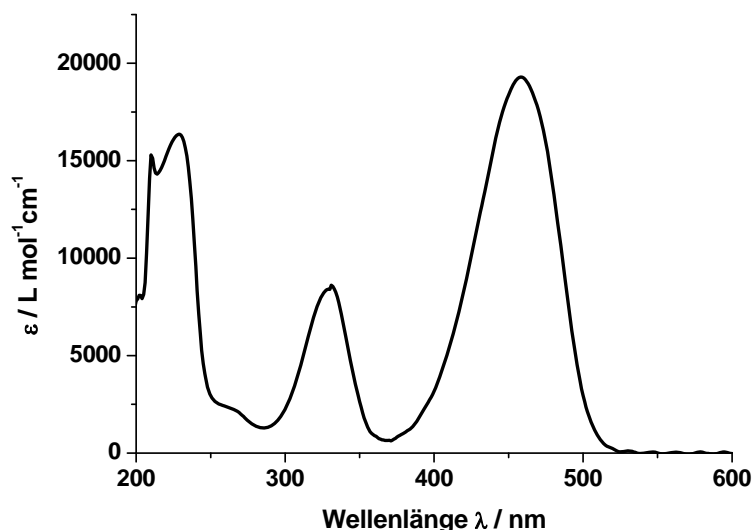


Abbildung 25 Absorptionsspektrum von 6-(7-Nitrobenzofurazan-4-ylamino)hexansäure in Tetrahydrofuran.

Nach der Funktionalisierung der Polymere zeigt sich keine erkennbare Veränderung des Absorptionsverhaltens des Farbstoffes im Wellenlängenbereich größer als 300 nm.

4.1.1.3 Charakterisierung der verwendeten linearen Tracer-Polymere

In Tabelle 2 sind die fluoreszenzmarkierten Polymere mit ihren Funktionalisierungsgraden aufgelistet.

Tabelle 2 Dargestellte fluoreszenzmarkierte lineare PS-Tracer mit Einbauverhältnis an Fluoreszenzfarbstoff NBDA zu Styroleinheiten (S) und entsprechende Funktionalisierungsgrade (mol-% bezogen auf Styrol-Monomereinheiten).

<i>Tracer- bezeichnung</i>	<i>Verhältnis (S) : (NBDA)</i>	<i>Funktionalisierung / mol-%</i>
50k	486:1	0.21
123k	480:1	0.21
200k	440:1	0.23
390k	1160:1	0.09
650k	386:1	0.26
900k	390:1	0.26
2000k	984:1	0.10
PS168br	500:1	0.20

Es ist ersichtlich, dass alle Funktionalisierungen deutlich unterhalb von 1 mol-% liegen. Die spezifischen Eigenschaften des PS sollten somit kaum oder überhaupt nicht beeinflusst sein.

Um sicher zu gehen, dass die Syntheseschritte nicht zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung führten, wurden die Produkte mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) analysiert. Abbildung 26 zeigt den Vergleich des 390k und des 123k Tracers mit dem jeweiligen unfunktionalisierten Standard-PS. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Synthese durch milde Reaktionsbedingungen zu keiner merklichen Erhöhung der Polydispersität geführt hat. Diese Beobachtung trifft ebenso für das höher funktionalisierte Sondenpolymer 123k zu, auch wenn sich die Molmasse im Vergleich zum 123k PS-Standard-Polymer leicht erhöht hat ($M_w(123k \text{ NBDA-funktionalisiert}) = 130\,000 \text{ g/mol}$, $M_w(123k \text{ PS-Standard}) = 120\,000 \text{ g/mol}$). Die dargestellten fluoreszenzmarkierten Polymere können demnach zur Untersuchung molmassenspezifischer Abhängigkeiten eingesetzt werden.

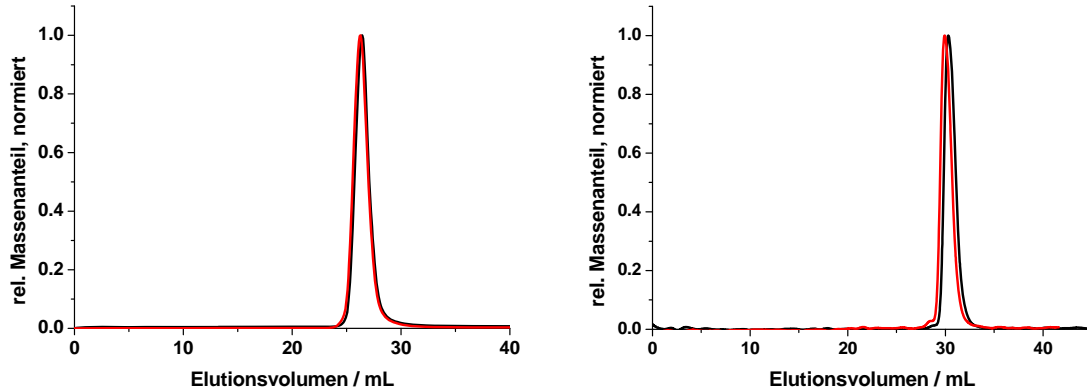


Abbildung 26 GPC-Elutionsprofile von unfunktionalisiertem PS-Standard und PS-Tracer nach Hydroxyalkylierung und STEGLICH-Veresterung; links: 390k Standard-PS (schwarze Kurve) und 390k Tracer (Funktionalisierungsgrad: 0.09 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten)) (rote Kurve); rechts 123k Standard-PS (schwarze Kurve) und 123k Tracer (Funktionalisierungsgrad: 0.21 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten)) (rote Kurve).

Die Bestimmung der Diffusionseigenschaften der PS-Tracer soll in dem für PS guten Lösungsmittel Toluol erfolgen. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzeigenschaften des Fluoreszenzfarbstoffs führt zu einer Blauverschiebung des Absorptionsmaximums. Dieses beträgt für die PS-Tracer in Toluol $\lambda = 446$ nm im Gegensatz zu $\lambda = 458$ nm in Tetrahydrofuran. In Abbildung 27 ist ein Fluoreszenzspektrum von markiertem PS in Toluol dargestellt.

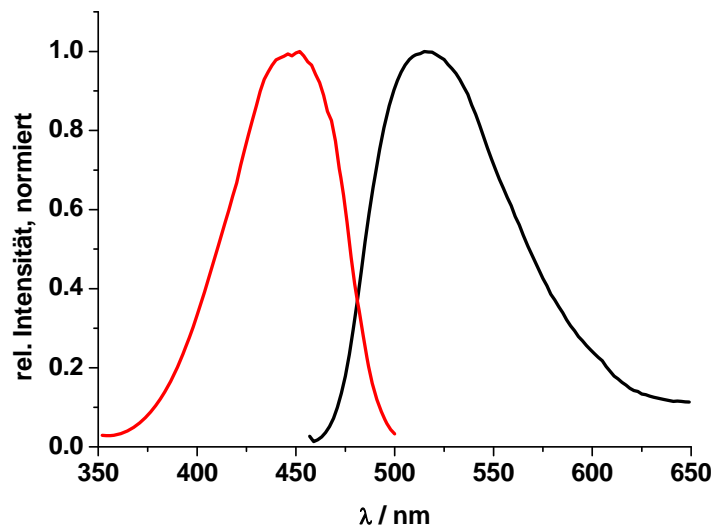


Abbildung 27 Anregungs- (rote Kurve) und Emissionsspektrum (schwarze Kurve) der Fluoreszenz von fluoreszenzmarkierten PS mit $M = 390\,000$ g/mol in Toluol, $c = 1$ g/L.

4.1.2 Fluoreszenzmarkierung und Charakterisierung der sternförmigen Polymere

Neben der Bestimmung der Dynamik linearer Tracerpolymere ist es für ein weitergehendes Verständnis der zugrunde liegenden Diffusionsmechanismen interessant, weitere Polymerarchitekturen als Sondenmoleküle in verschiedenen Polymersystemen zu untersuchen. Dazu gehören kugelförmige, ringförmige und auch sternförmige Polymere. In dieser Arbeit wurden Polymersterne mit sechs Armen verwendet. Synthetisiert wurden sie durch RAFT-Polymerisation ausgehend von einem geeignet funktionalisierten Kern von der Arbeitsgruppe VANA in Göttingen.¹⁴⁹

4.1.2.1 Fluoreszenzmarkierung

Die 6-Arm-Sterne wurden gezielt mit Hydroxygruppen in einem Einbauverhältnis von 1 mol-% synthetisiert, um den Fluoreszenzfarbstoff NBDA mit Hilfe der STEGLICH-Veresterung anzubinden. Die Funktionalisierung mit OH-Gruppen wurde durch Copolymerisation von Styrol und Hydroxyethylacrylat erreicht, welche ausgehend von der Sternvorstufe die Polymerarme ausbilden. Die Arme des Sterns bestehen also aus Copolymeren. Abbildung 28 zeigt ein Schema der synthetisierten Copolymere.

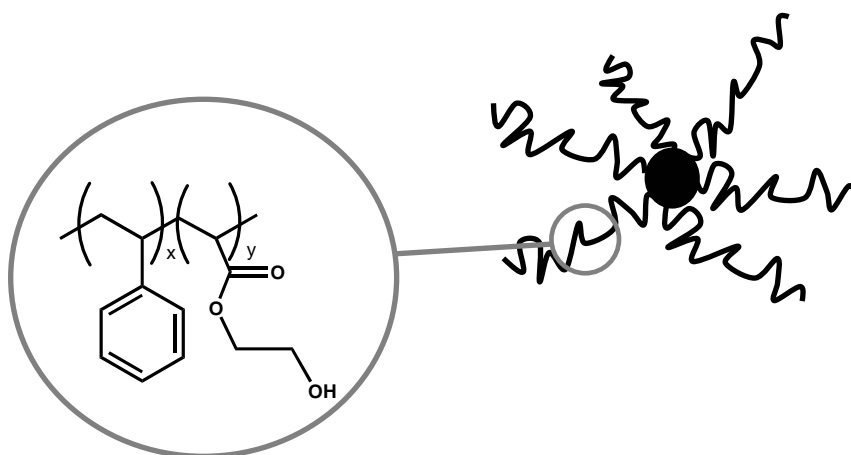


Abbildung 28 Schema für die Sternpolymere mit Poly(styrol-co-hydroxyethylacrylat)-Armen, $x:y \approx 100:1$.

Die Anbindung des Fluoreszenzfarbstoffs erfolgt analog zur Umsetzung der hydroxyfunktionalisierten linearen Polymere mit NBDA (siehe Kapitel 4.1.1.2). Der Grad der Funktionalisierung mit NBDA wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt.

4.1.2.2 Charakterisierung der fluoreszenzmarkierten Sternpolymere

Für diese Arbeit wurden drei Sternpolymere mit jeweils sechs Armen verwendet, die sich durch ihre Gesamtmolmassen unterscheiden. Neben der Bestimmung des Funktionalisierungsgrades an angebundenem NBDA wurden die massenmittleren Molmassen und Gyrationenradien mittels statischer Lichtstreuung (SLS) bestimmt. Zum Vergleich sind in Tabelle 3 zusätzlich die ermittelten Molmassen M_w der mit linearem PS kalibrierten GPC-Analysen der Sterne aufgelistet. Die GPC-Analysen der Sterne wurden von der Arbeitsgruppe VANA durchgeführt.

Tabelle 3 Verwendete 6-Arm-Sternpolymere und entsprechende Funktionalisierungsgrade (in mol-% bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) an Fluoreszenzfarbstoff, massenmittlere Molmassen aus GPC-Analyse und statischer Lichtstreuung und mittels statischer Lichtstreuung bestimmte Gyrationenradien.

Bezeichnung	Funktionalisierung / mol-%	M_w (GPC) / g/mol	M_w (SLS) / g/mol	R_g (SLS) / nm
A2	0.7	165 000	215 500	13
A4	0.6	206 000	234 000	15
A6	0.6	280 000	423 000	22.5

4.1.3 Synthese und Charakterisierung der Matrix-Copolymere

Die Untersuchung der Dynamik eingelagerter Tracer in verschiedenen Matrixpolymeren während der Photovernetzung der Matrix stellt eines der Hauptziele dieser Arbeit dar. Dazu werden Polymere benötigt, die photovernetzbare funktionelle Gruppen tragen. Als Matrixcopolymer wird Poly(styrol-co-aminomethylstyrol) (P(S-co-AMS)) verwendet. Dabei stellen die Benzylamin-Einheiten die photovernetzbaren Gruppen dar (siehe Kapitel 4.3). Die Darstellung dieser Copolymere erfolgt polymeranalog in zwei Stufen.^{76,150} Damit molmassenspezifische Aussagen über den Einfluss der Matrix auf das Diffusionsverhalten eingelagerter Tracer möglich sind, werden auch für die Matrixpolymere hauptsächlich eng verteilte PS-Standard-Polymere verwendet.

4.1.3.1 Synthese des Poly(styrol-co-(N-methylphthalimid)styrols)

Zunächst wird durch eine elektrophile aromatische Substitution Chlormethylphthalimid unter Abspaltung eines HCl-Moleküls an den aromatischen Ring der Styroleinheiten gebunden (Abbildung 29). Dies erfolgt unter Einsatz der LEWIS-Säure Zinnchlorid. Es entsteht hauptsächlich das *para*-Produkt, da der Angriff an der *ortho*-Position sterisch gehindert ist.

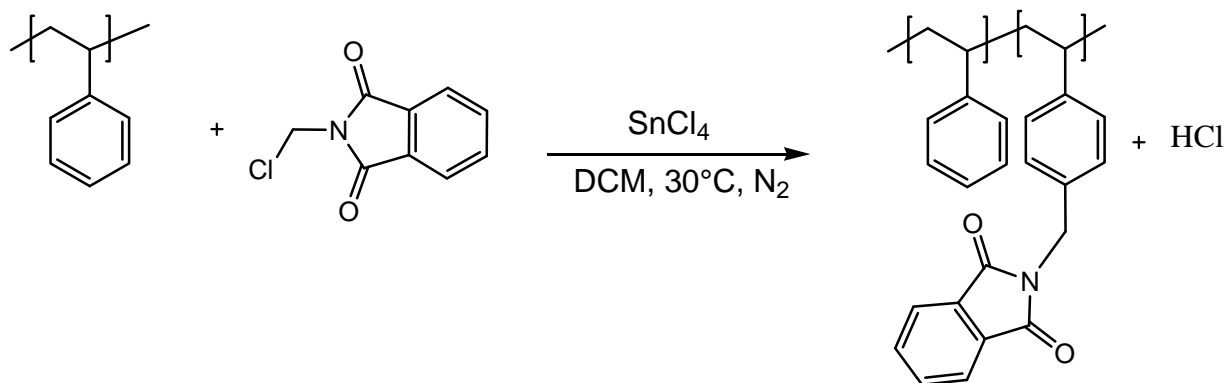


Abbildung 29 Darstellung von Poly(styrol-co-(*N*-methylphthalimid)styrol).

Synthesedurchführung

Es werden 2.5 g PS in 75 mL destilliertem Dichlormethan gelöst, die Lösung mit Stickstoff gespült und unter Stickstoffatmosphäre gesetzt. Danach werden 44.6 mg (0.01 mol-eq., bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) *N*-(Chlormethyl)phthalimid und 1.5 mL SnCl₄ tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei 30°C fünf Stunden lang gerührt. Wenige Tropfen Tetrahydrofuran beenden die Reaktion. Die Lösung wird mit Dichlormethan auf ein Volumen von etwa 200 mL verdünnt und das Copolymer wird in 2 L Methanol ausgefällt, gewaschen und getrocknet.

Der Funktionalisierungsgrad wird mittels NMR-Spektroskopie über das Verhältnis der Integrale der Protonensignale des PS und derjenigen der eingeführten Phthalimidomethylgruppe bestimmt. Der Umsatz der Reaktion beträgt durchschnittlich 40%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.02 - 2.34 (m, CH bzw. CH₂ PS-Rückgrat), 4.63 - 4.79 (s, CHN), 6.00 - 7.39 (m, H_{aromat.}, PS), 7.57 - 7.90 (H_{aromat.}, Phthalimid) ppm.

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie kann außerdem die starke imidische (C=O)-Bande bei $\nu = 1717 \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden, die zusätzlich die Bestimmung des Funktionalisierungsgrades erlaubt.¹⁵¹

4.1.3.2 Darstellung von Poly(styrol-co-aminomethylstyrol)

Nachdem PS mit Phthalimidomethylgruppen funktionalisiert wurde, erhält man das aminomethylierte Produkt durch Umsetzung mit Methylamin in Dioxan (Abbildung 30). Dies entspricht formal einer Umamidierung bezüglich der Phthalimidkomponente. Als Produkte entstehen Poly(styrol-co-aminomethylstyrol) (P(S-co-AMS) und *N*-Methylphthalimid.

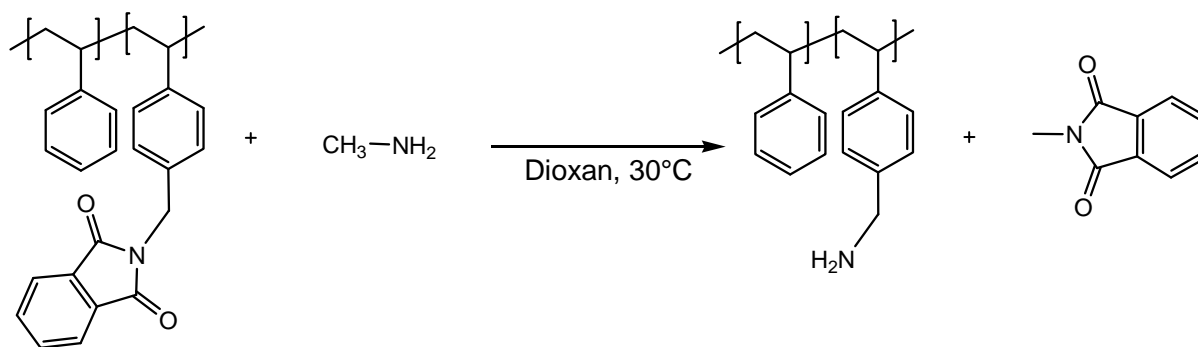


Abbildung 30 Darstellung von Poly(styrol-co-aminomethylstyrol) durch Reaktion von Poly(styrol-co-(*N*-methylphthalimid)styrol) mit Methylamin.

Synthesedurchführung

2.5 g Poly(styrol-co-(*N*-methylphthalimid)styrol) werden in 75 mL Dioxan gelöst und die Reaktionslösung auf 30°C erwärmt. Tropfenweise werden 5 mL einer 40-%igen, wässrigen Methylamin-Lösung langsam zugegeben. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der im Laufe der Reaktion wieder verschwindet. Die Reaktionsmischung wird bei 30°C 72 Stunden gerührt. Die Lösung wird gefiltert, und das Copolymer wird in 800 mL Methanol ausgefällt, gewaschen und getrocknet.

Anhand der NMR- und IR-Spektroskopie kann das aminomethylierte PS identifiziert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.06 - 2.31 (m, CH bzw. CH_2 PS-Rückgrat), 3.65 - 3.82 (s, CHN), 6.19 - 7.33 (m, $\text{H}_{\text{aromat., PS}}$) ppm.

Im IR-Spektrum deutet das Verschwinden der imidischen Carbonylbande bei $\nu = 1717 \text{ cm}^{-1}$ auf einen vollständigen Umsatz der Reaktion hin.

4.1.3.3 Charakterisierung der verwendeten Matrixcopolymeren

In Tabelle 4 sind die in dieser Arbeit verwendeten P(S-co-AMS)-Matrixcopolymeren mit ihrem jeweiligen Funktionalisierungsgrad an photovernetzbaaren Gruppen zusammengefasst. Neben den aus den linearen Standard-PS synthetisierten Matrixcopolymeren ist außerdem das funktionalisierte, polydisperse PS168br aufgelistet. Aufgeführt ist zusätzlich das Verhältnis von Styroleinheiten zu Aminomethylstyroleinheiten.

Tabelle 4 Dargestellte Matrixcopolymere mit Funktionalisierungsgrad (in mol-% bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) und Verhältnis Styroleinheiten (S) zu Aminomethylstyrol-Einheiten (AMS).

<i>Bezeichnung</i>	<i>Verhältnis (S) : (AMS)</i>	<i>Funktionalisierung / mol-%</i>
123k	180:1	0.56
200k	195:1	0.51
390k	290:1	0.34
390k	267:1	0.37
390k	232:1	0.43
390k	213:1	0.47
390k	181:1	0.55
900k	264:1	0.38
PS168br	224:1	0.45

Der Funktionalisierungsgrad für die Matrixcopolymere ist etwas größer als derjenige für die Tracer und liegt zwischen 0.34 und 0.56 mol-%. Dennoch kann auch für diese Polymere die Aussage getroffen werden, dass die Veränderungen der Eigenschaften des reinen Polymers durch die eingebrachten Funktionen vernachlässigbar sind.

Die Veränderung der Molmassenverteilung ist mittels GPC ermittelt worden und für eine Matrix-Molmasse in Abbildung 31 gezeigt.

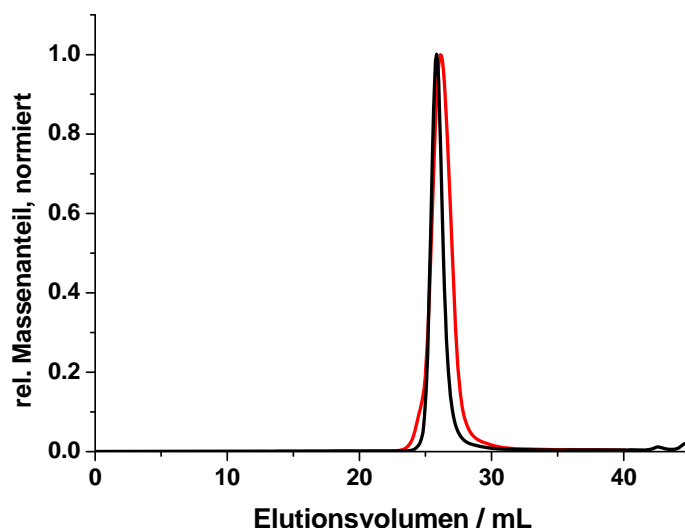


Abbildung 31 GPC-Elutionsprofile des 390k Standard-PS (schwarze Kurve) und einer 390k Matrix (Funktionalisierungsgrad: 0.37 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten)) nach Aminomethylierung (rote Kurve).

Die GPC-Analyse ergibt, dass das Maximum des Copolymers etwas zu größeren Elutionsvolumina verschoben ist, und die Form des Signals eine leichte Verbreiterung der

Molmassenverteilung zeigt. Die GPC-Analyse ergibt für das Copolymer mit dem Funktionalisierungsgrad von 0.37 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) eine Molmasse von $M_w = 380\,000$ g/mol und eine Polydispersität von $PD = 1.39$. Insgesamt verhält sich das Matrixcopolymer aber wie das Standard-PS und erfüllt die Anforderungen eines durch eingebrachte Funktionalisierungen nur marginal veränderten PS.

4.2 Probenpräparation

Alle Polymerlösungen, bestehend aus den Tracer-Polymeren, der Matrix und dem Lösungsmittel Toluol, wurden in Schraubdeckelgläsern in Abhängigkeit von der Molmasse mindestens zwei Tage lang gelöst. Für die Vernetzungsreaktion musste außerdem Thioxanthon zugesetzt werden. Die Konzentration der Tracer lag in allen Fällen unterhalb ihrer Überlappungskonzentration c^* , um intermolekulare Wechselwirkungen unter den Sonden auszuschließen. Dies bedeutet, dass die Tracer-Ketten untereinander keine Verschlaufungen ausbilden, trotzdem jedoch mit den Matrix-Ketten verschlauft sind.

Für die Messung der Diffusionskoeffizienten in Lösung wurden Objektträger mit Mulden von der Firma LMS Lehrmittel-Service H. Späth GmbH (Bad Ditzgenbach-Auendorf) benutzt. Die Versiegelung der aufgelegten Deckgläser auf diese Objektträger zur Vermeidung des Austrocknens der Probe wurde mit aushärtendem Silikonkautschuk (GE Bayer Silicones, Leverkusen) durchgeführt.

Für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten während des Sol-Gel-Übergangs bei der Photovernetzungsreaktion wurden Quarzglasküvetten der Firma Hellma GmbH & Co. KG (Mühlheim) mit einer Schichtdicke von 0.1 mm verwendet.

Lichtstreuemessungen wurden in NMR-Probenröhrchen (Wilmad-Labglass) mit einem Durchmesser von 1 cm durchgeführt.

4.3 Photovernetzung von Poly(styrol-co-aminomethylstyrol)

4.3.1 Experimentelles

Die Bestrahlung der Proben in den Quarzglasküvetten erfolgte mit einer 100 W Xenon-Kurzbogenlampe (XBO 100 W OFR FS1) der Firma Amko GmbH (Tornesch) auf einem Rheometer, dass mit einer Quarzglasplatte ausgestattet ist (siehe Abbildung 21). Der für die Photoreaktion nicht benötigte Wellenlängenbereich wurde mittels eines eingebauten Bandpassfilters (BrightLine HC 370/36) der Firma AHF Analysentechnik (Tübingen) herausgefiltert, so dass nur im Wellenlängenbereich von 352 - 388 nm eine Bestrahlung erfolgte. Dabei wurde das Licht über Linsen und Spiegel von unten auf die Rheometerplatte so fokussiert, dass eine homogene Ausleuchtung der Quarzglasplatte gewährleistet war. Mit diesem Aufbau war es möglich, sowohl für die Photovernetzung in den Küvetten als auch für rheologische Messungen während des Sol-Gel-Übergangs annähernd identische Bestrahlungsbedingungen zu schaffen.

Für die Bestrahlung und Vernetzung der Proben in Lichtstreuküvetten wurde eine UV-Lampe der Firma Osram (L18/73) benutzt. Dabei war es nicht nötig, ein Filter einzusetzen, da die kürzeste emittierte Strahlung bei einer Wellenlänge von 310 nm lag und sie somit mit keiner weiteren Absorptionsbande des Thioxanths oder des P(S-co-AMS) überlappte. Anzumerken ist, dass für die Lichtstreuuntersuchungen zur Charakterisierung der Matrix keine Sondenpolymere zugesetzt wurden.

Um eine homogene Bestrahlung über den gesamten Probendurchmesser zu garantieren, betrug die Konzentration des Thioxanths in allen Fällen, in denen auf der Rheometerplatte bestrahlt wurde, $c(\text{TX}) = 14 \text{ mg/L}$. Dies entspricht einer maximalen Absorption von 14 % bei der größten Schichtdicke von 1.4 mm am äußersten Rand des Rheometerkegels für die Wellenlänge $\lambda = 379 \text{ nm}$ und mit einem Absorptionskoeffizienten von Thioxanthon in Toluol von $\varepsilon = 7\,387 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Durch einen Gradienten der Bestrahlungsintensität hervorgerufene Inhomogenitäten können damit größtenteils ausgeschlossen werden.

Für die Bestrahlung der Proben in Probenküvetten (Lichtstreuküvetten) mit wesentlich größerer Schichtdicke (1 cm) wurde die Thioxanthon-Konzentration auf ein Zehntel reduziert, um ebenso eine gleichmäßige Bestrahlung der Lösung zu garantieren.

4.3.2 Vorversuche und Modellreaktionen

Zunächst sollte die Photovernetzung mit Hilfe einer sensibilisierten [2+2]-Cycloaddition von Dimethylmaleinimid-Gruppen (DMMI) ausgeführt werden. Dazu wurde das P(S-co-AMS) mit Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) in Toluol versetzt und am Wasserabscheider so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr gebildet wurde.¹⁵² Leider war der Umsatz der

Kondensationsreaktion nicht vollständig, so dass neben den gebildeten Dimethylmaleinimid-Gruppen auch weiterhin Aminomethyl-Anteile am funktionalisierten PS vorhanden waren. Um zu verdeutlichen, dass eine Vernetzung nur erreichbar ist, wenn DMMI-Gruppen vorhanden sind, wurde sowohl das mit DMMI-funktionalisierte PS mit restlichen AMS-Einheiten als auch das P(S-co-AMS) auf dem Rheometer in Anwesenheit von Thioxanthon bestrahlt. Abbildung 32 zeigt das Ergebnis dieser Vernetzungsreaktion. Die Beschreibung und Auswertung der rheologischen Messungen wird in Kapitel 5.1.2 eingehend erläutert.

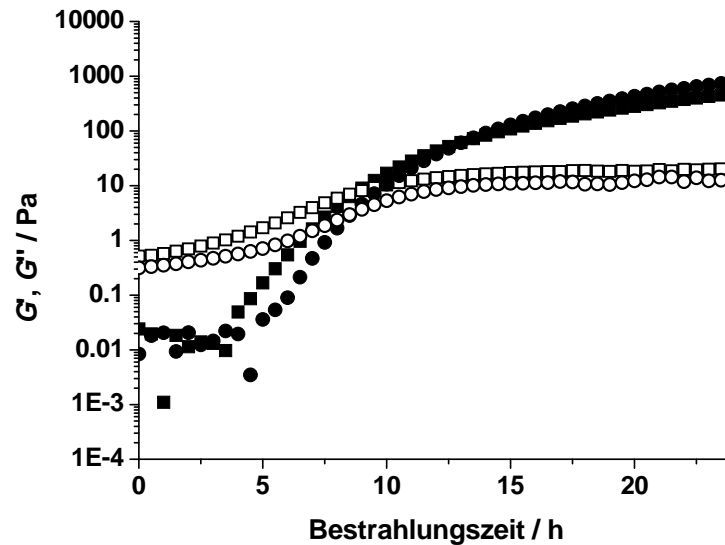


Abbildung 32 G' (gefüllte Symbole) und G'' (offene Symbole) während der Bestrahlung von P(S-co-AMS) mit einem Funktionalisierungsgrad von 0.93 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) (Kreise) und mit 30% DMMI-funktionalisierten P(S-co-AMS) (Quadrate). Konzentration $c = 100$ g/L, Frequenz $\omega = 1$ Hz, Schubspannung $\sigma = 0.5$ Pa.

Zu erkennen sind einerseits der elastische und viskose Modul während der Bestrahlung von P(S-co-AMS) mit einem Funktionalisierungsgrad von 0.93 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) und andererseits die erwartete Photovernetzung von mit DMMA umgesetzten P(S-co-AMS). Der Umsatz der Reaktion von DMMA und P(S-co-AMS) betrug in etwa 30% und der Funktionalisierungsgrad an DMMI-Gruppen berechnet sich dementsprechend zu 0.28 mol-% bezogen auf die Styrol-Monomereinheiten.

Wie erwartet bildet sich bei der Bestrahlung der Matrix mit DMMI-Einheiten ein Gel. Das System vernetzt aber ohne DMMI-Gruppen ebenso und zwar in gleicher Art und Weise mit nahezu identischen Modulwerten. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass schon die Matrix P(S-co-AMS) zur Photovernetzung geeignet ist. Die Vernetzung muss demzufolge in der Anwesenheit von AMS-Einheiten begründet liegen.

Mittels Benzylamin als niedermolekularer Modellverbindung für P(S-co-AMS) sollte die Dimerisierung der Aminomethyl-Gruppen bei Bestrahlung und Anwesenheit von Thioxanthon überprüft werden. Dazu wurden 0.11 mL Benzylamin (1 mmol) in 50 mL Toluol gelöst und mit

2 mg Thioxanthon (1 mol-% bezogen auf Benzylamin) versetzt. Diese Lösung wurde in einem Kolben unter Rühren und Verwendung eines Farbglasfilters BG25 (Transmissionsbereich: ca. 300 - 500 nm) mit der schon erwähnten Xenonlampe bestrahlt. Nach einer Woche wurde die Bestrahlung gestoppt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand lieferte das in Abbildung 33 gezeigte ^1H -NMR-Spektrum. Das gebildete Produkt wurde als *N*-Benzylidenbenzylamin identifiziert.

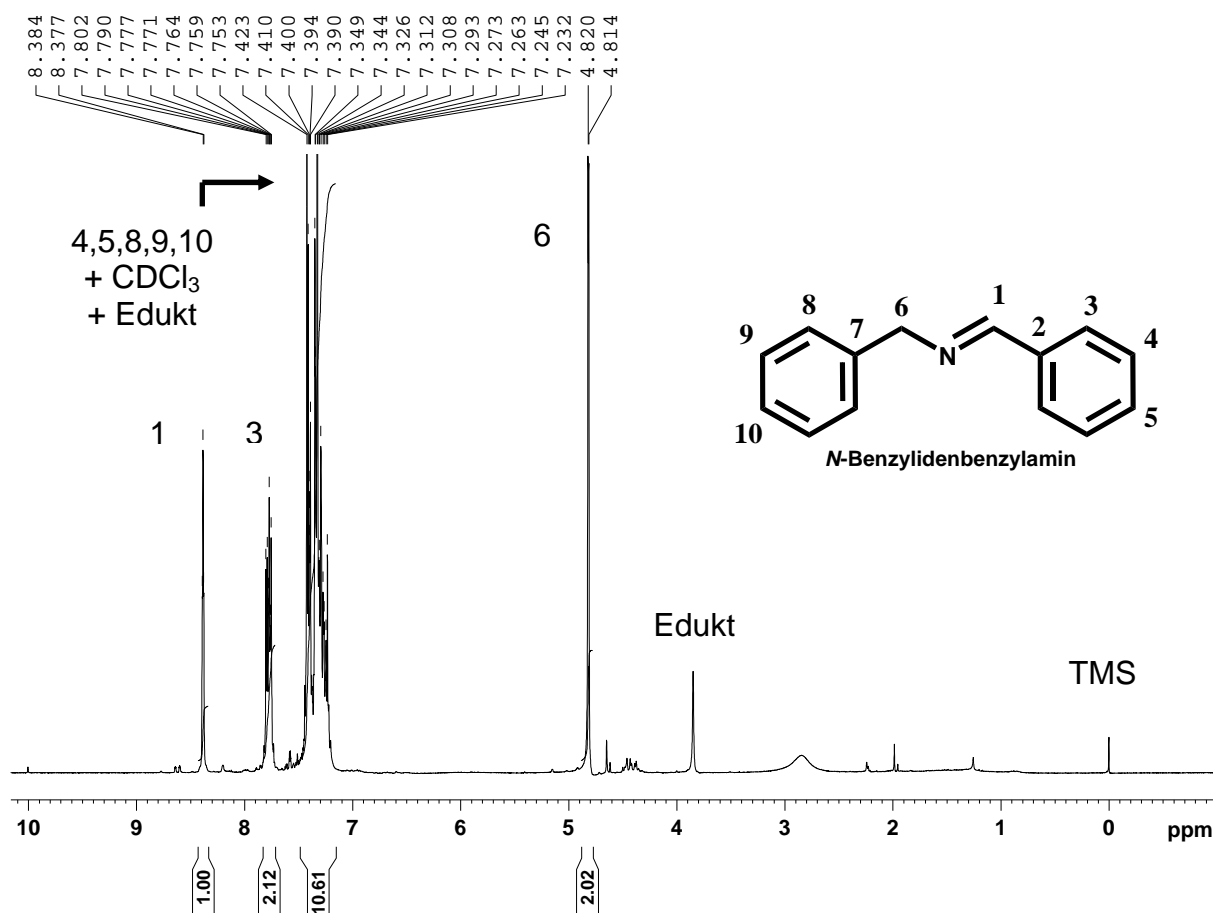


Abbildung 33 ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Bestrahlung von Benzylamin und Thioxanthon in Toluol.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 4.82 (s, 2H, H-6), 7.23-7.42 (m, 8H, H-4, H-5, H-8, H-9, H-10), 7.75-7.79 (m, 2H, H-3), 8.38 (s, 1H, H-1) ppm.

Das Spektrum zeigt einerseits die Signale des nicht umgesetzten Benzylamins bei δ = 3.8 ppm und im aromatischen Bereich, andererseits sind deutlich die Protonensignale des gebildeten *N*-Benzylidenbenzylamins zu erkennen. Die Dimerisierung von Benzylamin verläuft unter Abspaltung von Ammoniak. Vorhandene Eduktsignale deuten auf einen nicht vollständigen Umsatz hin. Nebenprodukte treten nur in sehr geringem Maße auf. Der abweichende Integralwert für die aromatischen Protonen zwischen 7.23 - 7.42 ppm wird durch Protonensignale des Edukts und des Lösungsmittels hervorgerufen.

Die Photovernetzung der Matrix lässt sich demnach durch Verwendung von P(S-co-AMS) erreichen und eine weitere Funktionalisierung mit DMMA ist nicht nötig.

Um die Photoinitiation mit Thioxanthon besser zu verstehen, wurden weitere Modellreaktionen mit Benzylamin ($c = 20 \text{ mmol/L}$) und Thioxanthon ($c = 0.2 \text{ mmol/L}$) in Toluol durchgeführt. Dabei wurde die Bildung des Dimers bei Reaktion unter Sauerstoffatmosphäre (Luft-Atmosphäre) mit Hilfe von UV/Vis-Messungen bestätigt. Bei Reaktionslösungen, die mittels „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast und unter Argon-Atmosphäre gesetzt wurden, konnte während der Bestrahlung lediglich der komplette Verbrauch des Thioxanthons festgestellt werden. *N*-Benzylidenbenzylamin konnte dabei mittels NMR nicht detektiert werden. Daraus lässt sich schließen, dass Sauerstoff für die Regenerierung der Photoprodukte des Thioxanthons notwendig ist. Dazu bedarf es einer gewissen Löslichkeit von Sauerstoff in Toluol, die in etwa $c \approx 2 \text{ mmol/L}$ beträgt.¹⁵³

4.3.3 Mechanismus der photochemischen Dimerisierung von Benzylamin

Anhand der beschriebenen Experimente kann auf einen Mechanismus der Dimerisierung geschlossen werden. Generell wird die Kombination von Diarylketonen, wie z. B. Benzophenon, mit Aminen, die in α -Position zur Aminogruppe ein abstrahierbares H-Atom besitzen, oft zur photochemischen Initiierung von freien radikalischen Polymerisationen verwendet. Diese Reaktion ist als Amin-En-Reaktion bekannt, wobei das Keton als ein Typ-II-Photoinitiator agiert.¹⁵⁴⁻¹⁵⁷ Die Aminkomponente wird als Co-Initiator bezeichnet. Dabei handelt es sich zumeist um tertiäre Amine.

Die Bestrahlung des Ketons führt zu einer elektronischen Anregung in einen angeregten Singulett-Zustand, gefolgt vom Übergang durch Intersystem-Crossing zu einem relativ stabilen Triplett-Zustand. Die bei Amin-En-Reaktionen eingesetzten Photoinitiatoren besitzen zumeist einen $n\pi^*$ -Triplett-Zustand als niedrigsten und somit stabilsten angeregten Triplett-Zustand. $n\pi^*$ -Triplets besitzen elektrophile Eigenschaften. Das angeregte Keton bildet mit der Aminkomponente einen Exciplex, und ein Elektron wird vom Amin zum Keton übertragen. Daran schließt sich sofort ein Transfer eines Protons vom Amin zum Keton an. Formal wird also ein H-Atom von der Aminkomponente abstrahiert und auf das Diarylketon übertragen. Dabei bilden sich Radikale, die eine radikalische Polymerisation starten können.

In polaren Lösungsmitteln besitzt das in dieser Arbeit verwendete Thioxanthon einen niedrigsten Triplett-Zustand mit einem $\pi\pi^*$ -Charakter. Diese gelten als weniger reaktiv in H-Abstraktionsreaktionen und werden deshalb vornehmlich als Sensibilisatoren eingesetzt, wobei ungewollte Nebenreaktionen, wie die Bildung von Radikalen, unerwünscht sind.^{6,158} Ändert man allerdings die Lösungsmittelqualität von einem polaren zu einem unpolaren Lösungsmittel, so kommt es zu einer Inversion der Triplettzustände. In unpolaren Medien besitzt Thioxanthon

einen elektrophilen $n\pi^*$ -Triplett-Zustand als stabilsten angeregten Zustand. Thioxanthon ist damit in unpolaren Medien eher zu H-Abstraktionsreaktionen befähigt als in polaren Lösungsmitteln und die oben beschriebene Reaktion kann ablaufen.¹⁵⁹⁻¹⁶¹

Mit diesem Wissen ist es möglich, einen Mechanismus der photochemischen Dimerisierung von Benzylamin in Toluol zu *N*-Benzylidenbenzylamin vorzuschlagen. Zunächst wird Thioxanthon durch Bestrahlung angeregt, und der $n\pi^*$ -Triplett-Zustand wird nach Intersystem-Crossing erreicht. Es bildet sich ein Exciplex des angeregten Thioxanthons mit dem Benzylamin. Ein Elektron und darauf folgendes Proton werden vom Amin zum Keton übertragen. Es entsteht ein Ketyl- und ein Aminomethylradikal. In Abbildung 34 ist die Radikalbildung dargestellt.

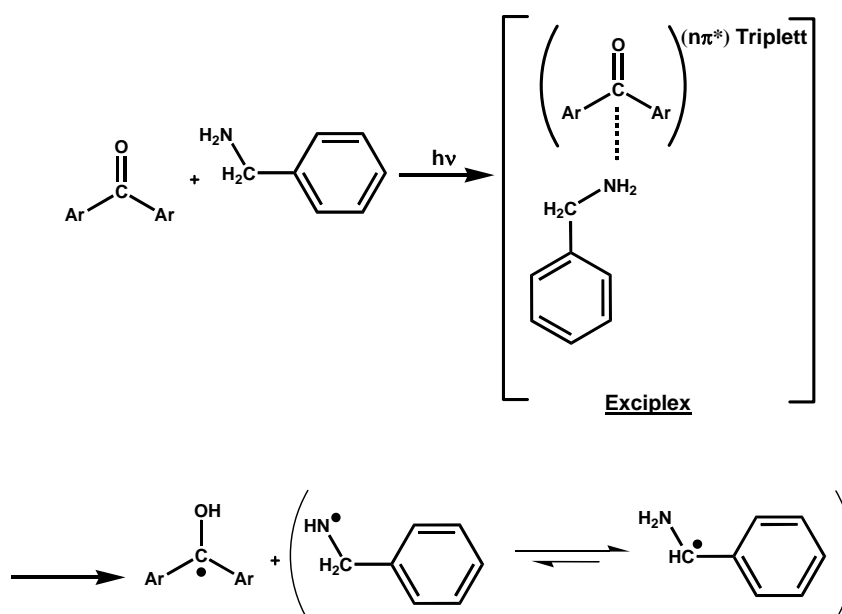


Abbildung 34 Bildung der Ketyl- und Aminomethylradikale durch Transfer eines Wasserstoffatoms vom Amin zum angeregten Keton.

Das freie Elektron des Aminomethylradikals befindet sich hauptsächlich an der stabileren Benzylposition, was durch Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen gezeigt wurde.¹⁶² OHKUBO et al. beschreiben den Reaktionsweg folgendermaßen: Zunächst bildet sich ausgehend vom stabileren Benzylradikal durch Oxidation Benzylidenamin. Dieses kann mit einem weiteren Molekül Benzylamin unter Eliminierung von NH_3 *N*-Benzylidenbenzylamin ergeben, welches bei der Verwendung von aminomethyl-funktionalisiertem PS als permanenter Vernetzungspunkt wirken kann.¹⁶² Die nun reduzierte Form des Thioxanthons kann regeneriert werden, indem die gebildeten Photoprodukte des Ketons durch vorhandenen Sauerstoff oxidiert werden oder aber thermisch disproportionieren.¹⁶³ Beide Wege liefern das für die Reaktion benötigte Thioxanthon. Abbildung 35 zeigt die Dimerisierungsreaktion von Benzylamin zu *N*-Benzylidenbenzylamin.

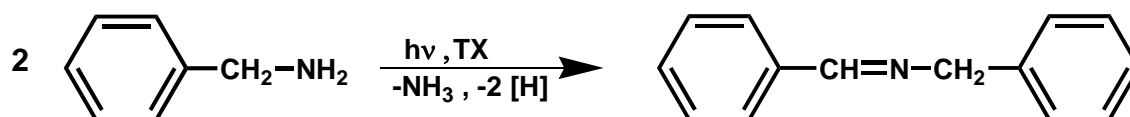


Abbildung 35 Dimerisierung von Benzylamin zu *N*-Benzylidenbenzylamin in Anwesenheit von Thioxanthon (TX) unter Bestrahlung ($h\nu$).

4.3.4 Makromolekulare Precursor für die photochemische Vernetzung

P(S-co-AMS) stellt damit einen geeigneten makromolekularen Precursor für die photochemische Vernetzung dar. Die Netzwerkdicke lässt sich durch den Funktionalisierungsgrad an Aminomethyl-Einheiten von vornherein einstellen. Durch schrittweise Bestrahlung erhält man eine stufenweise Vernetzung der Polymerketten. Es muss dabei gegeben sein, dass sich die Konzentration der Polymerlösung oberhalb der Überlappungskonzentration c^* befindet. Ist dies nicht der Fall, so kann keine Netzwerkbildung erfolgen. In Abbildung 36 ist das Prinzip der in dieser Arbeit eingesetzten photochemischen Vernetzungsreaktion dargestellt. Die Charakterisierung der Netzwerke erfolgt mittels Rheologie und statischer Lichtstreuung (Kapitel 5.1). Beide Messmethoden sind durch die photochemische Vernetzungsreaktion in der Lage, den Gelierungsprozess stufenweise zu erfassen.

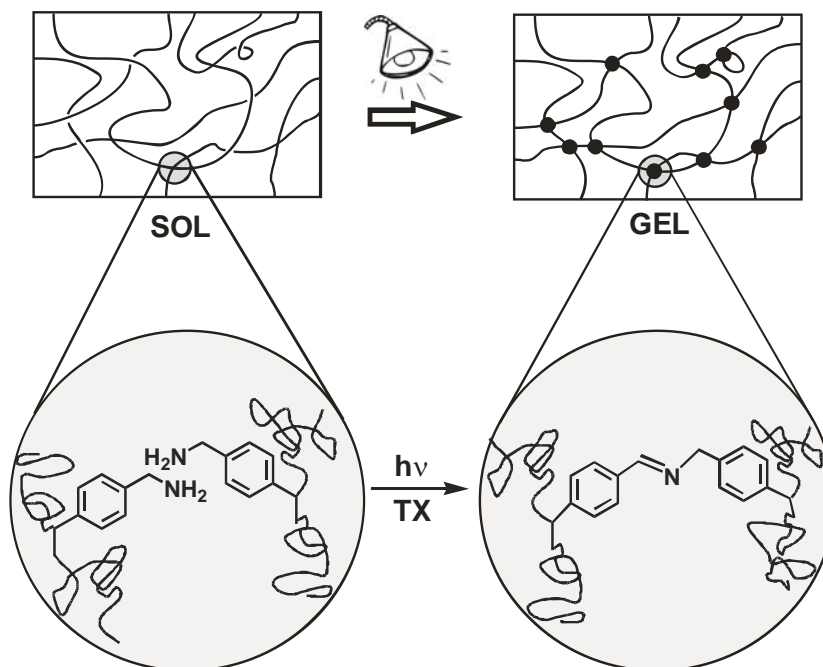


Abbildung 36 Prinzip der Vernetzungsreaktion mittels polymerer Precursor durch Bestrahlung ($h\nu$); TX: Thioxanthon.

4.3.5 Test auf Anbindung hydroxyfunktionalisierter Komponenten an die Matrix

Da während der Markierung der PS-Tracer nicht alle OH-Gruppen mit der Säurefunktion des Farbstoffes verestert werden (Umsatz: 70 - 90%), muss sichergestellt werden, dass bei der Photovernetzung keine störenden Nebenreaktionen auftreten. Dazu wurde in einer Modellreaktion Benzylamin und 2-Phenylpropan-1-ol in Gegenwart von Thioxanthon in Toluol auf die gleiche Weise bestrahlt wie bei der Dimerisierung von Benzylamin. Nach einer Woche Bestrahlung zeigte das NMR das gebildete *N*-Benzylidenbenzylamin, nicht umgesetztes Benzylamin und vor allem nicht reagiertes 2-Phenylpropan-1-ol. Im Rahmen der NMR-Genauigkeit von maximal 0.1 % kann davon ausgegangen werden, dass unveresterte OH-Funktionalitäten der Tracer keine Nebenreaktionen bei der Photovernetzung hervorrufen, da keine entsprechenden Nebenprodukte gefunden wurden.

4.4 FRAP-Messungen

4.4.1 FRAP-Protokoll

Die FRAP-Messungen wurden an einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (CLSM) des Typs Leica TCS SP2 (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar) durchgeführt. Verwendet wurde ein Trockenobjektiv mit einer zehnfachen Vergrößerung und einer numerischen Apertur von $NA = 0.3$. Die Probe wurde entweder auf einem Objektträger platziert, mit einem Deckglas verschlossen und mit Silikonkautschuk versiegelt oder in 100 μm Quarzglas-Küvetten vermessen. Zur Anregung der Fluoreszenz standen vier Argon- sowie zwei Helium-Neon-Laserwellenlängen mit 458, 476, 488, 514, 543 und 633 nm zur Verfügung. Die Anregung der mit NBDA markierten Polymere wurde mit der 458 nm-Linie des Ar-Lasers durchgeführt. In der Regel wurden 45-55% der maximalen Intensität genutzt. Die Fluoreszenz wurde in einem Bereich von 463 - 600 nm durch einen Photomultiplier detektiert. Die Probe wurde derart platziert, dass sich die konfokale Ebene in ihrer Mitte befand, das heißt 40 - 50 μm vom Rand der Probe entfernt. Vor jedem Bleichen wurden zehn „Prebleach“-Bilder aufgenommen und gemittelt. Dieses gemittelte Bild der Fluoreszenz vor dem Bleichen wurde später zur Normierung der Bilder des „Postbleach“-Prozesses genutzt. Zum Bleichen des Farbstoffs wurden zusätzlich zu der 458 nm-Linie mit 100% Intensität die intensiveren Laserlinien bei 476, 488 und 514 nm bei maximaler Intensität eingesetzt. Die Bleichdauer variierte von 3 s bei verdünnten Systemen bis hin zu 0.25 s bei sehr konzentrierten Lösungen. In den meisten Fällen wurden die Proben aber zwischen 0.5 und 1 s gebleicht. Die Fluoreszenzwiederkehr wurde durch 25 - 35 aufeinanderfolgende Bilder bei einer Auflösung von 256 x 256 Pixeln und einem zeitlichen Abstand von zumeist 0.5 oder 1 s aufgenommen. Die Scangeschwindigkeit des Lasers betrug in den meisten Fällen zwischen 400 und 800 Hz (Linien pro Sekunde). Der Postbleach-Prozess betrug zwischen 15 Sekunden und einigen Minuten je nach Mobilität der markierten Spezies. Bei Proben mit offensichtlich langsamer Diffusion wurden mehrere Serien aufgenommen, so dass die erste Phase in kleinen Intervallen abgetastet wurde, um etwaige schnelle Diffusionsprozesse zu detektieren. Die Aufnahme der zweiten Phase fand dann mit größeren Abständen zwischen den Bildern statt.

Alle Parameter des Mikroskops wurden in einer Text-Datei gespeichert. Das Prebleachbild und die Serie der Fluoreszenzwiederkehr lagen als Bitmap-Dateien im „tagged image file-Format (tif) vor. Zur Auswertung wurde das von S. SEIFFERT und G. HAUSER für MATLAB entwickelte Programm „AFA - Automatische FRAP-Auswertung“ benutzt.^{113,114}

4.4.2 Typisches FRAP-Experiment

Im folgenden soll anhand eines typischen FRAP-Experiments die Auswertung und Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gezeigt werden. Als Modellsystem wurde dazu der 200k-Tracer bei einer Konzentration von $c = 1 \text{ g/L}$ in Toluol gelöst. Dies entspricht einer verdünnten Lösung.

Zunächst wird ein Prebleach-Bild generiert. Danach wird in die Probe mit einem intensiven Laserpuls 3 s eine zylinderförmige Geometrie gebleicht, wodurch im Schnittbild senkrecht zur z-Achse ein Bleichfleck entsteht. Anschließend wird die Fluoreszenzwiederkehr mit 30 Bildern und einem zeitlichen Abstand von 0.4 s zwischen den einzelnen Aufnahmen abgetastet. In Abbildung 37 sind einige der Bilder des Experiments dargestellt.

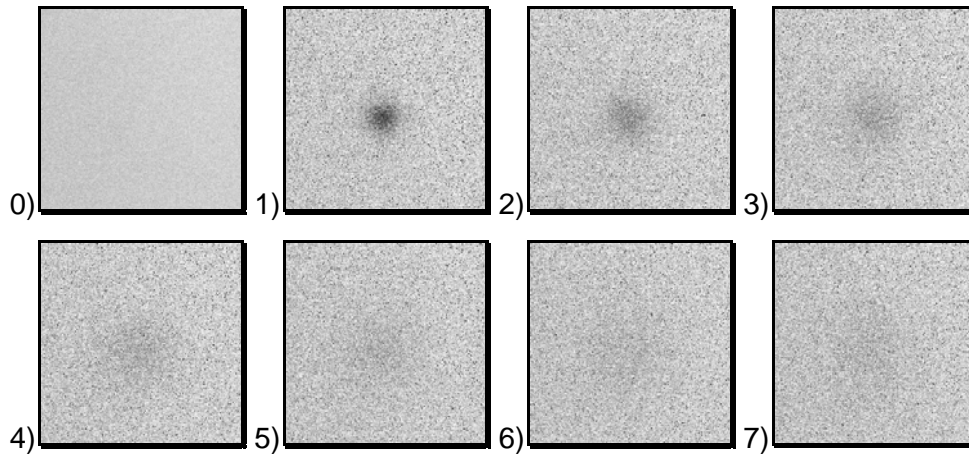


Abbildung 37 Fluoreszenzbilder im x-y-Schnitt zu verschiedenen Stadien während eines FRAP-Experiments von 200k in Toluol mit $c = 1 \text{ g/L}$. 0): Prebleach-Bild, 1): Bild direkt nach dem Bleichen, 2) nach 2.03 s, 3) nach 4.06 s, 4) nach 6.09 s, 5): nach 8.12 s, 6): nach 10.15 s und 7): nach 12.18 s. Bleichzeit: 3 s, Auflösung: 256 x 256 Pixel, Scangeschwindigkeit: 1000 Hz, Zoom: 8 (entspricht einer Bildgröße von ca. $188 \mu\text{m} \times 188 \mu\text{m}$).

Das Prebleach-Bild ist wesentlich rauschärmer aufgrund der Mittelung von zehn aufeinanderfolgenden Bildern. Direkt nach dem Bleichvorgang erkennt man die durch Zerstörung des Farbstoffes hervorgerufene verringerte Fluoreszenzintensität im Zentrum des Bildes. Im weiteren Verlauf kehrt die Fluoreszenz aufgrund der Diffusion zurück. Nach 12 Sekunden ist wieder eine nahezu homogene Fluoreszenz zu erkennen. Die Intensitätsprofile der Bilder werden azimuthal gemittelt und die GAUß-Funktion (Gleichung (51)) als Lösung des zweiten FICK'schen Gesetzes für den Fall der zweidimensionalen Diffusion wird angepasst (Abbildung 38).

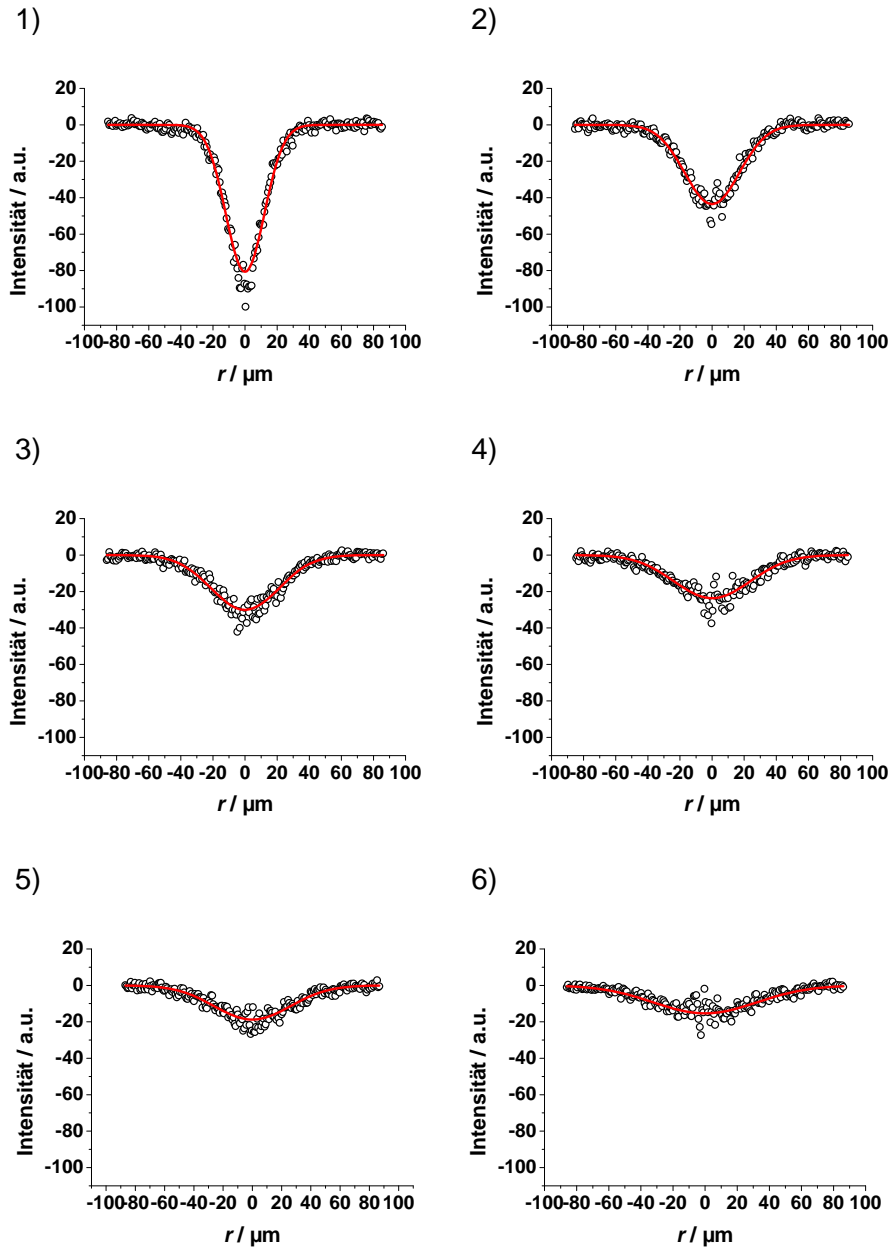


Abbildung 38 Gemittelte Intensitätsprofile (O) und entsprechende GAUß-Fits (—) bei verschiedenen Stadien: 1): Bild direkt nach dem Bleichen, 2): nach 2.03 s, 3): nach 4.06 s, 4): nach 6.09 s, 5): nach 8.12 s, 6): nach 10.15 s.

Zu sehen sind die zu Abbildung 37 gehörenden azimuthal gemittelten Intensitätsprofile und die entsprechenden GAUß-Fits. Bei der Mittelung würden die wenigen Datenpunkte um $r = 0$ eine zu starke Wichtung erfahren. Außerdem würde die geringe Anzahl an Werten zu einem starken Rauschen der Daten trotz Mittelung führen. Deswegen werden diese Werte bei dem GAUß-Fit nicht mit angepasst, womit die relativ großen Abweichungen der Daten vom Fit in Abbildung 38 erklärt werden.

Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für den Fall, dass nur eine diffundierende Spezies vorhanden ist, werden die Varianzen w^2 der angepassten GAUß-Funktionen gegen die Zeit aufgetragen. Aus der Steigung erhält man nach Gleichung (52) den Diffusionskoeffizienten.

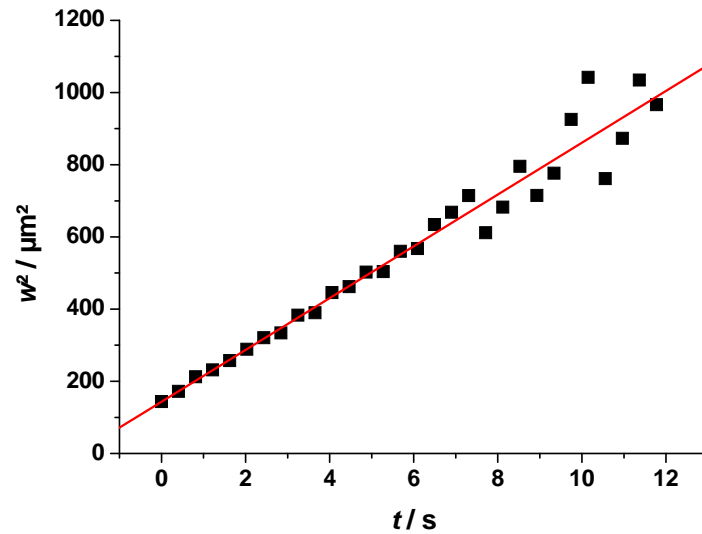


Abbildung 39 Auftragung von w^2 gegen t zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten aus der Geradensteigung für eine verdünnte Lösung von 200k in Toluol, $c = 1 \text{ g/L}$.

Für den 200k Tracer in verdünnter Lösung bei einer Konzentration $c = 1 \text{ g/L}$ ergibt sich D zu $D = 35.9 \mu\text{m}^2/\text{s}$. In Abbildung 39 erkennt man einen deutlichen linearen Zusammenhang zwischen w^2 und t , wobei die letzten Datenpunkte eine größere Streuung aufweisen. In diesem Bereich ist die Fluoreszenz fast komplett zurückgekehrt. Dies erschwert die Anpassung der GAUß-Funktion und führt zu der Streuung der Messwerte. Der Korrelationskoeffizient beträgt dennoch $R = 0.98$. Zusätzlich lässt sich durch geeignete Auftragung der ermittelten Amplituden aus den GAUß-Funktionen die Dimensionalität der Diffusion bestimmen. Sie berechnet sich zu $d = 1.77$ und liegt damit etwa in dem erwarteten Bereich um $d = 2$ für ein FRAP-Experiment, bei dem eine zylinderförmige Geometrie in die Probe gebleicht wird. Sehr gut ist in Abbildung 39 zu erkennen, dass es sich bei realen FRAP-Experimenten nicht um eine Ursprungsgerade handelt. Der zu beobachtende Achsenabschnitt liegt begründet in der zeitlichen und räumlichen Ausdehnung des Bleichvorgangs.

Die Auswertung des FRAP-Experiments für den Einkomponenten-Fall kann auch auf Polymersysteme angewendet werden, wenn es sich dabei um monodisperse Proben handelt. Liegt ein polydisperser Tracer vor oder existieren in der Probe immobile fluoreszierende Spezies, so muss eine Verteilungsanalyse benutzt werden, da sonst kein linearer Zusammenhang zwischen w^2 und t besteht und demzufolge kein Diffusionskoeffizient ermittelt werden kann. Dabei wird eine Summe von GAUß-Funktionen an den zeitlichen Verlauf der Intensitätsprofile nach Gleichung (56) angepasst. Für den 200k Tracer in Toluol bei $c = 1 \text{ g/L}$ ist in Abbildung 40 die ermittelte Verteilung von Diffusionskoeffizienten dargestellt.

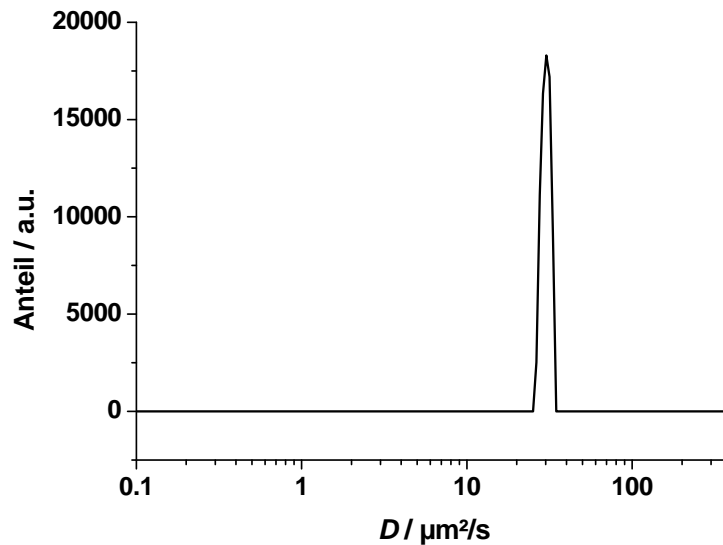


Abbildung 40 Ergebnis der Verteilungsanalyse von 200k in Toluol, $c = 1$ g/L. Analysiert aus dem FRAP-Experiment aus Abbildung 37.

Die Multikomponentenanalyse ergibt eine sehr schmale Verteilung von Diffusionskoeffizienten. Der Mittelwert ergibt $D = 30 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Dies entspricht einem etwas kleineren Wert für den Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu der Einkomponentenauswertung. Sehr gut lässt sich hier erkennen, dass es sich bei dem Tracer um ein Polymer mit einer sehr geringen Polydispersität handelt.

Für die Konsistenz der Messergebnisse wurden in dieser Arbeit alle Messungen mit der Verteilungsanalyse ausgewertet.

4.4.3 Einfluss verschiedener Parameter auf die FRAP-Auswertung

Das CLSM bietet eine Fülle von veränderbaren Parametern, wie zum Beispiel Bleichzeit, Größe des Pinholes oder Auflösung. Der Einfluss dieser Parameter auf die Auswertung wurde anhand einer Probe des 123k Tracers in einer unfunktionalisierten 390k-Matrix und einer Matrix-Konzentration von $c = 100$ g/L untersucht.

Als optimale Einstellung für dieses System hat sich folgender Parameter-Satz bewährt:

<i>Format:</i>	256 x 256 Pixel
<i>Zoom:</i>	12 x (entspricht $125 \times 125 \mu\text{m}$)
<i>Pinhole:</i>	$100 \mu\text{m}$
<i>Bleichzeit:</i>	1 s
<i>Scangeschwindigkeit:</i>	800 Hz

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Experimente gezeigt, bei denen jeweils einer dieser Parameter verändert wurde. Der jeweilige Diffusionskoeffizient entspricht dem Ergebnis der Verteilungsanalyse.

Tabelle 5 Einfluss der Parameter auf die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für die Probe: 123k-Tracer in einer PS-Standard-Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol bei $c = 100$ g/L.

<i>Veränderter Parameter</i>	<i>$D / \mu\text{m}^2/\text{s}$</i>
<i>keine Änderung der Parameter</i>	3.58
<i>Format: 512 x 512</i>	3.65
<i>Format: 128 x 128</i>	3.89
<i>Format: 64 x 64</i>	3.49
<i>Zoom: 4 x</i>	3.80
<i>Zoom: 8 x</i>	4.46
<i>Zoom: 16 x</i>	4.25
<i>Zoom: 20 x</i>	4.21
<i>Pinhole: 50 μm</i>	3.67
<i>Pinhole: 75 μm</i>	3.62
<i>Pinhole: 125 μm</i>	4.54
<i>Pinhole: 150 μm</i>	3.51
<i>Pinhole: 200 μm</i>	3.66
<i>Pinhole: 300 μm</i>	3.23
<i>Pinhole: 400 μm</i>	3.79
<i>Pinhole: 500 μm</i>	3.63
<i>Scan-Geschwindigkeit: 200 Hz</i>	4.43
<i>Scan-Geschwindigkeit: 400 Hz</i>	3.92
<i>Scan-Geschwindigkeit: 1000 Hz</i>	4.11
<i>Bleichzeit: 0.5 s</i>	3.87
<i>Bleichzeit: 1.5 s</i>	3.28
<i>Bleichzeit: 2 s</i>	3.72
<i>Bleichzeit: 2.5 s</i>	3.14
<i>Bleichzeit: 3 s</i>	3.58

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Änderung eines Parameters keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis des Diffusionskoeffizienten hat. So können auch FRAP-Experimente mit sehr schlechter Auflösung von 64 x 64 Pixel weiterhin ein gutes Ergebnis liefern. Auch die Auflösung in der z-Richtung, welche durch die Größe der konfokalen Lochblende (Pinhole) verstellbar ist, führt zu keiner merklichen Verschlechterung des Ergebnisses. Schließlich hat die Variation der Bleichzeit ebenso keine offensichtliche Auswirkung auf das Ergebnis der FRAP-Analyse. Allerdings sollte die Zeit zum Bleichen des Farbstoffes so kurz wie möglich gehalten werden, um der Annahme eines unendlich kurzen Bleichpulses so nah wie möglich zu kommen, da während des Bleichens schon die Diffusion nicht zerstörter Fluoreszenzmoleküle in die gebleichte Region einsetzt.

4.4.4 Einfluss der Fluoreszenzmarkierung

Ziel der Markierung von Polymeren ist es, sie in einem bestimmten Medium „verfolgen“ zu können. Neben der Fluoreszenzmarkierung ist auch die Markierung mittels Deuterium anstelle von Wasserstoff oder aber auch die Markierung mit radioaktiven Atomen möglich und wird weithin genutzt.^{28,164} Dabei liegt das Augenmerk immer darauf, Makromoleküle lokalisieren zu können, um anschließend zum Beispiel Aussagen bezüglich ihrer Dynamik zu machen. Das Ergebnis soll die Eigenschaft eines Polymers widerspiegeln. Es ist also darauf zu achten, dass durch die Markierung des Makromoleküls keine merkliche Veränderung der polymerspezifischen Eigenschaften auftritt oder gar das gesamte System Polymer-Lösungsmittel eine Verhaltensänderung erfährt. Zu diesem Zweck wurde zu Beginn der Arbeit geprüft, inwieweit die intermolekularen Wechselwirkungen des Fluoreszenzfarbstoffes die Dynamik der Polymere beeinflussen. Dazu wurde PS zu P(S-co-AMS) umgesetzt. Die Aminogruppen wurden mit 6-Chlor-nitrobenzofurazan (NBD-Cl) fluoreszenzmarkiert. Diese Reaktion hat den Vorteil, dass nur angebundenes NBD fluoresziert. Nicht reagiertes NBD-Cl stört demnach nicht. Bei den Untersuchungen zur Dynamik während der Photovernetzung wurde nicht weiter auf diesen Tracer zurückgegriffen, da noch vorhandene Aminogruppen am markierten Polymer mit den Aminogruppen der Matrix reagieren könnten. Durch die Verwendung von Hydroxyfunktionen zur Anbindung an den Farbstoff NBDA ergibt sich diese Problematik nicht (wie in Kapitel 4.3.5 gezeigt).

Es wurde zum einen ein 390k Tracer in 390k PS-Standard-Polymer bei verschiedenen Matrix-Konzentrationen vermessen. Dabei betrug die Konzentration des Tracers jeweils $c = 1 \text{ g/L}$ und lag somit unterhalb seiner Überlappungskonzentration. Zum anderen wurden die verschiedenen Matrix-Konzentrationen erreicht, indem ausschließlich die Konzentration des 390k Tracers erhöht wurde. Es wurde demnach markiertes Polymer in markiertem Polymer der gleichen Sorte vermessen. Abbildung 41 zeigt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration für beide Experimente und für verschiedene Funktionalisierungsgrade.

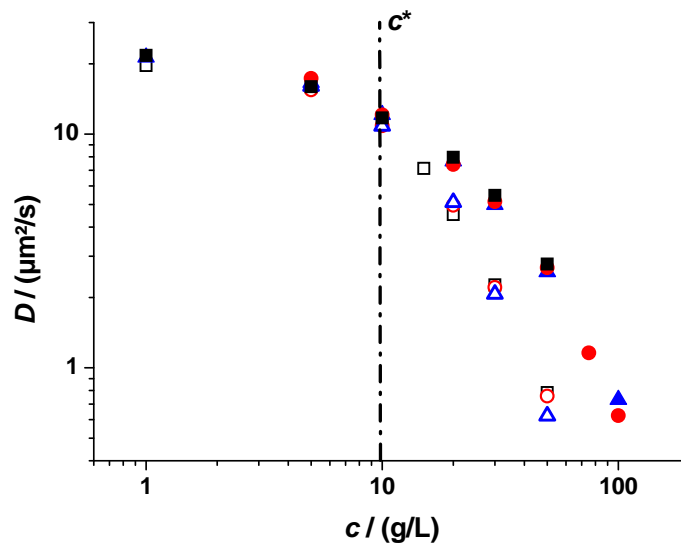


Abbildung 41 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der Matrix für verschiedene Tracer-Funktionalisierungsgrade: rote Kreise: 390k 0.06 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) fluoreszenzmarkiert, schwarze Quadrate: 390k 0.07 mol-% fluoreszenzmarkiert, blaue Dreiecke: 390k 0.08 mol-% fluoreszenzmarkiert. Offene Symbole: Tracer in 390k-NBD mit jeweiligem Grad an Fluoreszenzmarkierung in Toluol; geschlossene Symbole: Tracer in 390k-PS-Standard (nicht-funktionalisiert) in Toluol.

Dargestellt ist der Diffusionskoeffizient für drei 390k Tracer mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden an Fluoreszenzfarbstoff. Wird die Tracer-Konzentration unterhalb der Überlappungskonzentration von 390k PS $c^* = 10$ g/L konstant gehalten und die entsprechende Konzentration durch Zugabe von PS-Standard eingestellt, so erkennt man einen charakteristischen Abfall des Diffusionskoeffizienten. Die kleinen Unterschiede im Funktionalisierungsgrad führen zu keinen offensichtlichen Abweichungen. Erfolgt jedoch die Konzentrationserhöhung nicht durch nicht-funktionalisierten PS-Standard, sondern durch Zugabe der jeweiligen markierten Polymere, so ist eine deutliche Abweichung der Messpunkte gegenüber den Messungen, bei denen lediglich PS-Standard als Matrixpolymer benutzt wurde, zu erkennen. Die Erhöhung der Konzentration mittels fluoreszenzmarkiertem 390k führt zu Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Ketten oberhalb c^* . Liegt die Konzentration darunter, so kann keine Abweichung der Datenpunkte voneinander festgestellt werden, weil die Ketten keine intermolekularen Wechselwirkungen zeigen. Oberhalb der Überlappungskonzentration allerdings führen eben diese intermolekularen Wechselwirkungen zu einer langsameren Diffusion. Dieser Effekt kann auf die Wechselwirkungen zwischen einzelnen NBD-Einheiten verschiedener Ketten zurückgeführt werden.

Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung gelangt man, wenn zusätzlich Viskositätsmessungen durchgeführt werden. Eine 390k PS-Standard-Lösung der Konzentration $c(\text{Matrix, nicht funktionalisiert}) = 50$ g/L besitzt eine Viskosität von $\eta = 18.0$ mPas gemessen mit dem

Rheometer im Rotationsmodus bei 15°C und einer Schubspannung von $\sigma = 1$ Pa. Eine Lösung bestehend aus 390k PS-Standard der Konzentration $c(\text{Matrix, nicht funktionalisiert}) = 50$ g/L und mit NBD funktionalisiertem 390k PS (Funktionalisierungsgrad: 0.06 mol-%) $c(\text{Tracer}) = 5$ g/L zeigt eine Viskosität von $\eta = 18.2$ mPas (15°C, $\sigma = 1$ Pa). Wird jedoch das 390k PS-Standard ersetzt durch 390k PS-NBD so ergibt sich für eine Lösung der Konzentration $c(\text{Matrix, mit NBD-funktionalisiert}) = 50$ g/L eine Viskosität von $\eta = 31.2$ mPas bei 15°C, $\sigma = 1$ Pa. Dieser Anstieg der Viskosität kann eindeutig auf die Wechselwirkungen zwischen den angebundenen Fluoreszenzfarbstoffen zurückgeführt werden. Diese Effekte werden signifikant, sobald die Überlappungskonzentration des fluoreszenzmarkierten PS überschritten wird.

Die Experimente zeigen deutlich, dass bei den Messungen zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mittels FRAP die Konzentration der Tracerkomponente unterhalb ihrer Überlappungskonzentration gehalten werden muss. Dies ist eine unbedingte Notwendigkeit, will man von der Markierung nicht beeinflusste Messergebnisse produzieren.

Weiterhin ist es denkbar, dass intramolekulare Wechselwirkungen der NBD-Gruppen ebenso zu einer Änderung der PS-Eigenschaften führen können. Solch attraktive intramolekulare Wechselwirkungen könnten dazu führen, dass sich die Knäuel in verdünnter Lösung weniger stark aufweiten, als dies bei unfunktionalisiertem PS zu beobachten ist. Dies würde einen geringeren hydrodynamischen Radius ergeben und demzufolge zu einem größeren Diffusionskoeffizienten führen. Deshalb wurden mittels dynamischer Lichtstreuung Diffusionskoeffizienten in verdünnter Lösung für ein PS-Standard-Polymer und für ein funktionalisiertes PS ermittelt. Für ein 390k PS-Standard-Polymer mit der Konzentration $c = 1$ g/L in Toluol ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D = 24.7 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Ein 390k PS-NBD mit einem Funktionalisierungsgrad von 0.07 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) besitzt bei einer Konzentration von $c = 1$ g/L in Toluol ein $D = 22.1 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten identisch. Auf jeden Fall besitzt das PS-NBD keine höhere Mobilität als das unfunktionalisierte PS. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die geringe Funktionalisierung des PS mit dem Fluoreszenzfarbstoff zu keinen beobachtbaren intramolekularen Wechselwirkungen führt.

4.4.5 Einfluss der PSF auf die FRAP-Auswertung

In Kapitel 3.1.5 wurde beschrieben, wie die Auflösung der Detektions-PSF die FRAP-Auswertung beeinflussen kann. Es wurde gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient als fehlerhaft zu groß ermittelt wird, wenn die Größe des Bleichflecks der Auflösung der Detektions-PSF ähnlich ist. Um den Einfluss der PSF auf die hier vorliegende Auswertung zu prüfen, wurde für das System 123k Tracer in 100 g/L 900k PS-Standard der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit

von der Größe des Bleichflecks w bestimmt (Abbildung 42). Die Ausdehnung der gebleichten Region wurde durch die Bleichzeit eingestellt.

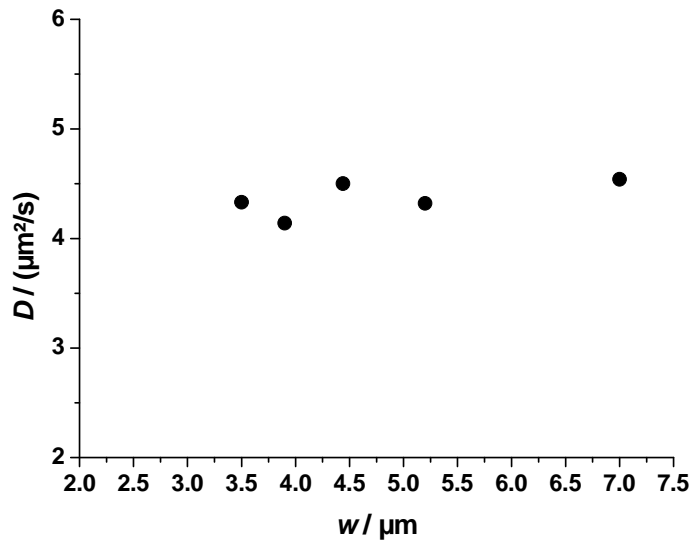


Abbildung 42 Abhängigkeit des ermittelten Diffusionskoeffizienten von dem Radius der gebleichten Scheibe.

Die Variation von w entspricht in etwa dem fünf- bzw. zehnfachen der Auflösung der Detektions-PSF. Man erkennt deutlich, dass der ermittelte Diffusionskoeffizient im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Größe des Bleichflecks und damit auch unabhängig von der Bleichzeit ist. Für die hier benutzte Auswertung ist demnach der Einfluss der Detektions-PSF zu vernachlässigen.

4.5 Spektrale Charakteristik

Da sowohl die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wie auch die Vernetzungsreaktion Licht bestimmter Wellenlänge benötigen, ist es sinnvoll, sich über die vorliegenden Absorptionseigenschaften der einzelnen Komponenten Gedanken zu machen. Zur Photovernetzung muss das eingestrahlte Licht eine Wellenlänge besitzen, die im Bereich der Absorptionsbande des Photoinitiators Thioxanthon mit der maximalen Absorption $\lambda_{\text{max}} = 379 \text{ nm}$ liegt. Der Fluoreszenzfarbstoff NBDA zeigt in diesem Bereich keine merkliche Absorption. Um den Farbstoff vor zu viel, möglicherweise bleichender, Strahlung zu schützen, wird ein Bandpassfilter eingesetzt. Dieser lässt hauptsächlich die Wellenlänge passend zur Absorptionsbande des Thioxanthons passieren. Bei den FRAP-Messungen wird mit Lasern, also mit diskreten Wellenlängen gearbeitet. Das CLSM besitzt als kürzeste Wellenlänge die Argon-Linie bei $\lambda = 458 \text{ nm}$. Dieser trifft die Anregungsbande des NBDA sehr gut. Gleichzeitig zeigt der Photoinitiator dort überhaupt keine Absorption und eine fortschreitende Vernetzung

während der FRAP-Experimente ist nicht zu erwarten. Abbildung 43 zeigt die bei dieser Arbeit vorliegende spektrale Charakteristik.

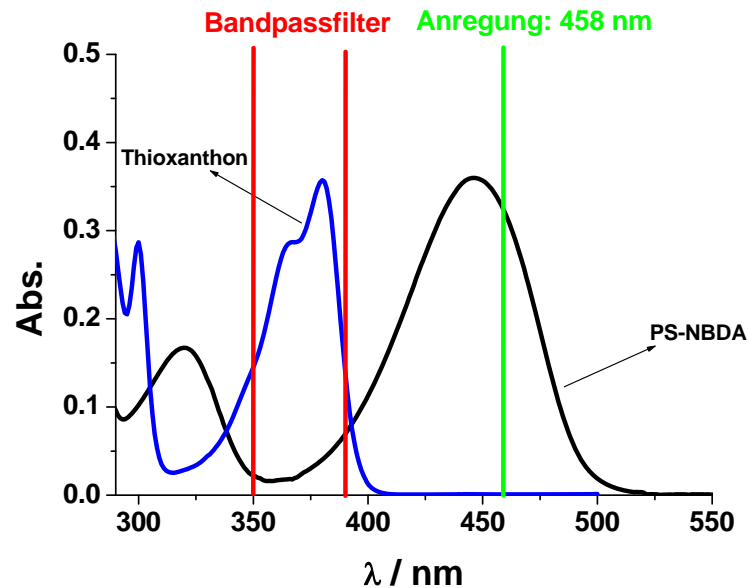


Abbildung 43 Absorptionsbande eines fluoreszenzmarkierten PS (schwarze Kurve) und des Photoinitiators Thioxanthon (blaue Kurve). Die roten Linien kennzeichnen den Transmissionsbereich des Bandpassfilters, die grüne Linie entspricht der Laserwellenlänge des CLSM. Die Verhältnisse entsprechen typischen Konzentrationen während eines Experimentes. Schichtdicke: $d = 1$ cm.

4.6 Dynamische Lichtstreuung

Zur Bestimmung hydrodynamischer Radien oder dynamischer Korrelationslängen von verdünnten oder halbverdünnten Polymerlösungen wurde die dynamische Lichtstreuung benutzt. Die dynamischen Lichtstreuungsmessungen wurden bei 25°C an einem ALV/CGS-3-Compact Goniometer System der Firma ALV GmbH (Langen), ausgestattet mit einem ALV/LSE 5003 Korrelator, durchgeführt. Als Laser stand ein He/Ne-Laser mit entsprechender Wellenlänge von $\lambda = 632.8$ nm zur Verfügung. Alle Proben wurden vor den Messungen gefiltert (Porengröße der PTFE-Filter: 1 μm). Wenn nicht anders beschrieben, wurden die intensitätsgewichteten Radienverteilungen zur Auswertung benutzt.

4.7 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Messungen der Molmassenverteilungen wurden mit einer Tetrahydrofuran-GPC durchgeführt. Es standen vier Trennsäulen der Firma Waters (Eschborn) mit den Porengrößen 10^5 , 10^4 , 10^3 und 500 Å zur Verfügung. Der Kalibrationsbereich betrug 2 200 g/mol bis hin zu 2 000 000 g/mol. Vor jeder Benutzung wurde Tetrahydrofuran frisch destilliert. Die Flussrate betrug bei allen Experimenten 1 mL/min.

4.8 UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Absorptionsspektren wurden mittels eines Jasco V-550 Spektrometers der Firma Jasco GmbH (Groß-Umstadt) bei Raumtemperatur aufgenommen. In den meisten Fällen wurde ein Wellenlängenbereich von 650 nm bis 190 nm untersucht. Die Proben wurden in Quarzglasküvetten der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von 1 cm vermessen.

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Spex Fluorolog II Photo Counting Spektrometer aufgenommen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der Matrix

5.1.1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Dynamik von in Polymermatrices eingelagerten polymeren Sonden während des Übergangs vom Sol- zum Gelzustand. An die Matrix sind verschiedene essentielle Anforderungen gerichtet. Sie sollte dem Tracer chemisch sehr ähnlich sein, um etwaige thermodynamische Wechselwirkungen zu minimieren. In dieser Arbeit handelt es sich darum bei Tracer und Matrix jeweils um PS mit geringem Anteil an Comonomeren, womit diese Problematik zu vernachlässigen ist. Desweiteren müssen die Matrixpolymere photovernetzbare Gruppen tragen, um durch Bestrahlung gelieren zu können. P(S-co-AMS) erfüllt diese Hauptanforderung an die Matrix. Um gezielte Aussagen über Änderungen der Dynamik mit der Vernetzung treffen zu können, ist es wichtig, homogene Gele darzustellen. Außerdem ist eine hohe Vernetzungseffizienz von Vorteil, um den Funktionalisierungsgrad an Aminomethyl-Einheiten niedrig zu halten. Während die makroskopische Charakterisierung der Netzwerke über die Rheologie erfolgt, liefert die statische Lichtstreuung Aussagen über ihre Homogenität.

5.1.2 Untersuchung der Matrix mittels Rheologie

5.1.2.1 Ein typisches Vernetzungsexperiment

Die Photovernetzung (siehe Kapitel 4.3) der P(S-co-AMS)-Matrix wurde rheologisch mit einer Kegel-Platte-Geometrie untersucht, bei der die Platte aus Quarzglas bestand. Somit war eine Messung der makroskopischen mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitiger Bestrahlung möglich. In Abbildung 44 ist der typische Verlauf des elastischen Moduls G' und des viskosen Moduls G'' gezeigt.

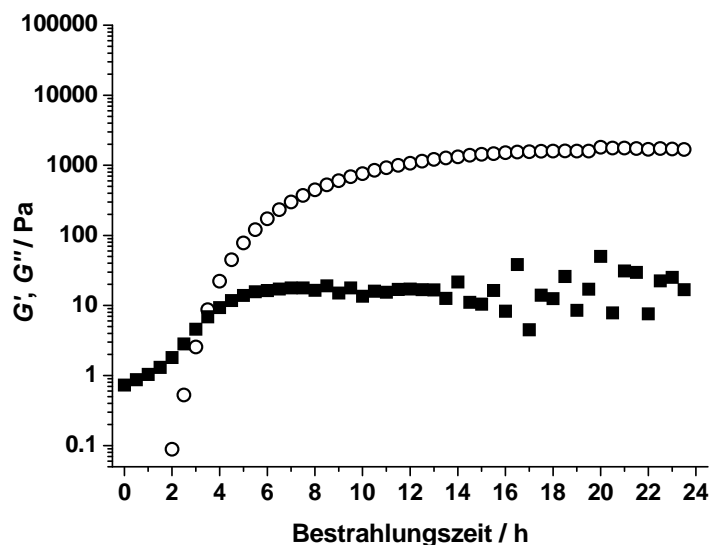


Abbildung 44 Rheologisches Verhalten während der Photovernetzung einer P(S-co-AMS)-Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol und einem Funktionalisierungsgrad von 0.37 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) bei $c = 100$ g/L. ○: elastischer Modul G' , ■: viskoser Modul G'' .

Im unvernetzten Zustand, dem Sol, übersteigt der viskose Modul G'' den elastischen Modul G' deutlich. Bestrahlung der Probe führt zu einem Anstieg von G' und G'' , wobei der elastische Modul G' stärker zunimmt als der viskose Modul G'' . Nach 3.5 h schneiden sich die Kurven der beiden Moduli. Ab diesem Punkt nimmt G' stets größere Werte als G'' an. Weitere Bestrahlung führt dazu, dass sowohl G' als auch G'' jeweils einen konstanten Endwert anstreben. Dabei liegt der Endwert des elastischen Moduls nach 24 h Bestrahlung ungefähr zwei Dekaden über dem Endwert des viskosen Moduls.

Zu Beginn des Experiments liegt eine Polymerlösung, das Sol, vor und der viskose Modul nimmt größere Werte an als der elastische Modul. Die Bestrahlung der Probe führt zu einer fortschreitenden Bildung von Vernetzungspunkten zwischen den Ketten. Zunächst entstehen verzweigte Ketten, das heißt, die monodisperse Polymerlösung erhält durch die zunehmende Bildung von Vernetzungsstellen einen immer polydisperseren Charakter. Gleichzeitig erhöht sich durch intermolekulare Reaktionen von Polymerketten deren Molmasse. Dies resultiert in einer Zunahme des elastischen Verhaltens der Probe und somit steigt G' an. Durchzieht bei einem gewissen Vernetzungsgrad ein Polymerstrang die gesamte Probe, ist der Gelpunkt erreicht. Dies kann durch eine gleiche Frequenzabhängigkeit von G' und G'' verifiziert werden.¹³⁶ Außerdem divergiert die Viskosität theoretisch am Gelpunkt, was bei einer realen Messung in einem starken Anstieg der Viskosität zu beobachten ist. Der Übergang vom Sol zum Gel ist aber auch dadurch gekennzeichnet, dass die Probe nach dem Gelpunkt ein festkörperähnliches Verhalten zeigt. Dies bedeutet, dass $G' > G''$. Somit kann der Schnittpunkt von G' und G'' als eine grobe Abschätzung für den Gelpunkt angesehen werden. Bei der hier

gezeigten Probe findet der Sol-Gel-Übergang nach etwa 3.5 Stunden statt. Nach Überschreiten des Gelpunktes führt die Bestrahlung zur weiteren Bildung von Vernetzungspunkten, wodurch das Netzwerk engmaschiger wird. Dies resultiert in einem weiterhin ansteigenden elastischen Modul. Ist ein bestimmter Umsatz der Vernetzungsreaktion erreicht, führt weitere Bestrahlung nur noch zu einem leichten Anstieg des Moduls und ein Plateauwert G'_∞ wird angestrebt, der dem Gleichgewichtsmodul G'_0 für $\omega \rightarrow 0$ entsprechen sollte. Dies kann mittels eines „Frequenz-Sweeps“ überprüft werden. Dabei wird bei einer vorgegeben Schubspannung die Scherfrequenz variiert. Abbildung 45 zeigt das Ergebnis des Frequenz-Sweeps für das entstandene Gel aus der Vernetzungsreaktion in Abbildung 44.

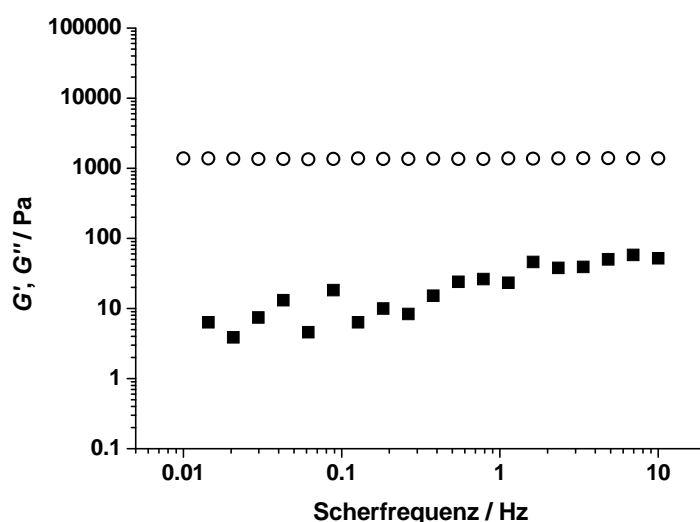


Abbildung 45 Frequenz-Sweep der vernetzten P(S-co-AMS)-Matrix mit $M = 390\,000$ g/mol und Funktionalisierungsgrad 0.37 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten). ○: elastischer Modul G' , ■: viskoser Modul G'' ; Schubspannung $\sigma = 1$ Pa.

Wie erwartet zeigt der elastische Modul einen frequenzunabhängigen Verlauf. Somit gilt im Gelzustand: $G'_\infty(1\text{ Hz}) = G'_0$. Aus diesem Plateauwert kann mittels Gleichung 49 aus Kapitel 2.3.3 auf charakteristische Netzwerkparameter geschlossen werden.

5.1.2.2 Einfluss der Matrix-Molmasse im Sol auf die Vernetzung

Zunächst wurde untersucht, inwieweit sich die Molmasse der Ausgangslösung auf das spätere Gel auswirkt. Theoretisch sollte die Netzwerkbildung unabhängig von der Molmasse der Matrixpolymere sein, so lange der Funktionalisierungsgrad vergleichbar ist. Zur Klärung dieser Frage wurden monodisperse P(S-co-AMS)-Matrixpolymere verschiedener Molmassen synthetisiert und in Gegenwart von Thioxanthon photovernetzt. Der Vernetzungsfortschritt

wurde mit der Rheologie verfolgt. In Abbildung 46 sind die Verläufe der jeweiligen elastischen Moduli G' für die verschiedenen Molmassen dargestellt.

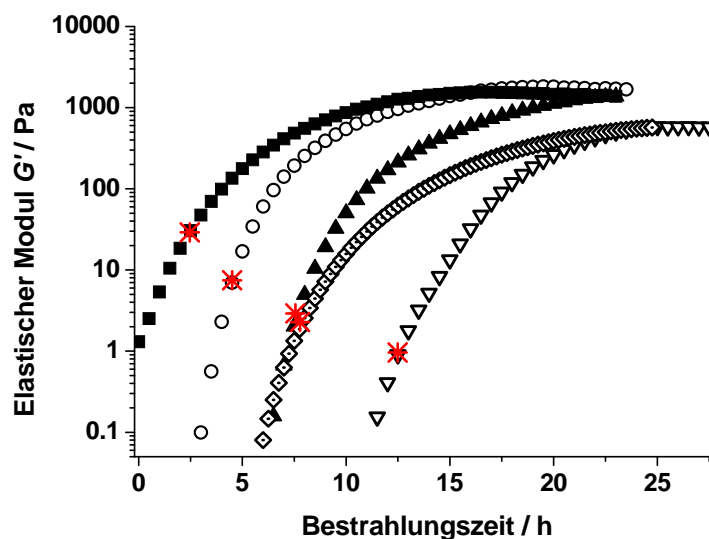


Abbildung 46 Elastischer Modul G' (1Hz) als Funktion der Bestrahlungszeit (Fortschritt der Photovernetzung) für fünf unterschiedliche Matrices mit vergleichbaren Funktionalisierungsgraden, $c = 100$ g/L. Matrix-Molmasse P : ∇ : 123 000 g/mol, \blacktriangle : 200 000 g/mol, \circ : 390 000 g/mol, \blacksquare : 900 000 g/mol, \diamond : polydisperse PS168br. Die roten Sterne zeigen den jeweiligen Schnittpunkt von $G' = G''$ (\approx Gelpunkt).

Man erkennt deutlich den Anstieg von G' während der Bestrahlung für alle Molmassen. Nach Durchschreiten des Sol-Gel-Übergangs wird in allen Fällen ein Plateauwert erreicht. Dieser entspricht dem elastischen Modul für $\omega \rightarrow 0$ $G'_\infty(1 \text{ Hz}) \approx G'_0$. Die Sterne zeigen den Zeitpunkt der Vernetzung an, bei dem elastischer und viskoser Modul gleich sind ($G' = G''$). Die Plateauwerte sind für die Molmassen $P = 900\,000$ g/mol, $P = 390\,000$ g/mol und $P = 200\,000$ g/mol vergleichbar. Lediglich die Matrix mit der anfänglich geringsten Ausgangsmolmasse $P = 123\,000$ g/mol und die polydisperse Matrix (PS168br) zeigen niedrigere Werte. Dies kann auf eine niedrigere Vernetzungseffizienz zurückgeführt werden. Letztendlich zeigt die Rheologie, dass alle Gelierungen ähnlich verlaufen. Bei Verringerung der Molmasse benötigt die Vernetzung eine gewisse Induktionsperiode, bis der Gelpunkt erreicht wird. Der Gelübergang wird eher erreicht wenn die Molmasse größer wird. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass längere Ketten durch Verbindungen mit Nachbarketten erheblich schneller wachsen als kürzere Ketten. Die polydisperse Probe PS168br mit einer zahlenmittleren Molmasse $M_n = 168\,000$ g/mol zeigt im Sol zunächst ein Verhalten wie die $P = 200\,000$ g/mol-Probe. Nach dem Gelpunkt weicht der Verlauf aber davon ab und nähert sich dem Plateauwert der $P = 123\,000$ g/mol-Matrix im Gel.

Auffällig ist die Tatsache, dass alle Vernetzungsreaktionen recht langsam verlaufen. Um sicher zu gehen, dass der in Kapitel 4.3 vorgeschlagene Vernetzungsmechanismus einen

möglichen Reaktionsmechanismus darstellt, soll im folgenden eine theoretische Abschätzung der benötigten Zeit bis zum Erreichen des Gelpunktes durchgeführt werden. Die Lichtintensität, gemessen auf der Quarzglasplatte des Rheometers, beträgt in etwa $30 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und entspricht 10^{-7} mol/L absorbierten Photonen pro Sekunde. Nimmt man eine Quantenausbeute von $\Phi = 1$ an, so entspricht die Zahl der absorbierten Photonen der Zahl an gebildeten Netzknoten pro Sekunde. Mit diesem Wert kann die Zeit des Gel-Übergangs abgeschätzt werden, wenn angenommen wird, dass dafür ein Vernetzungspunkt pro Kette ausreicht.¹³ Für die Matrixpolymere $P = 900\,000 \text{ g/mol}$ sollte der Gelübergang nach 15 min erreicht werden, im Fall der $P = 123\,000 \text{ g/mol}$ - Matrix nach etwa 2 h. Die tatsächlich beobachteten Zeiten sind länger. Dies liegt darin begründet, dass zum einen die Quantenausbeute kleiner als eins ist, und zum anderen auch intramolekulare Netzknoten, also Netzwerkdefekte, auftreten. Unter diesen Berücksichtigungen passen berechnete und experimentell ermittelte Werte für den Gelübergang gut zusammen und stützen den vorgeschlagenen Mechanismus für die Bildung von Netzknoten.

Aus dem Plateauwert des Moduls können mit Gleichung (49) die charakteristischen Netzwerkparameter berechnet werden. Dazu gehören neben der effektiven Netzwerkdichte v_{eff} auch die Molmasse zwischen zwei Verknüpfungspunkten M_s und die mittlere Maschenweite d . Außerdem ist die Bestimmung der Vernetzungseffizienz stets ein guter Hinweis auf den Ablauf der Reaktion. Diese Parameter für die in Abbildung 46 gezeigten Vernetzungen sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6 a) Charakteristische Netzwerkparameter: effektive Netzwerkdichte v_{eff} und Vernetzungseffizienz bestimmt aus den rheologischen Messungen der Vernetzung verschiedener P(S-co-AMS)-Matrixpolymere, $c = 100 \text{ g/L}$.

<i>Matrix P</i> <i>/ g/mol</i>	<i>Funktionalisierungs-</i> <i>grad / mol-%</i>	G'_{∞} <i>/ Pa</i>	v_{eff} <i>/ mol/m³</i>	<i>Vernetzungs-</i> <i>effizienz</i> ($v_{\text{eff}} / v_{\text{th}}$) <i>/ %</i>
123 000	0.56	583	0.47	8.9
200 000	0.51	1380	1.11	22.7
390 000	0.37	1820	1.47	41.0
900 000	0.38	1550	1.25	34.5
PS168br	0.45	568	0.46	10.7

Tabelle 6 b) Charakteristische Netzwerkparameter: mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungsstellen M_s und mittlere Maschenweite d bestimmt aus den rheologischen Messungen der Vernetzung verschiedener P(S-co-AMS)-Matrixpolymere, $c = 100$ g/L.

<i>Matrix / g/mol</i>	<i>Funktionalisierungs- grad / mol-%</i>	<i>Molmasse zwischen zwei Vernetzungs- punkten M_s / g/mol</i>	<i>Maschenweite d / nm</i>
123 000	0.56	210 000	19.2
200 000	0.51	90 000	14.4
390 000	0.37	68 000	13.1
900 000	0.38	80 000	13.9
PS168br	0.45	220 000	19.4

Die Vernetzungseffizienz berechnet sich aus dem Quotienten von effektiver und theoretischer Netzwerkdicke. Für die theoretische Netzwerkdicke gilt folgende Beziehung:

$$v_{th} = \frac{n_{cl} f}{2V} \quad (78)$$

mit n_{cl} der Anzahl an Vernetzungspunkten.

Je höher der Wert des elastischen Moduls desto höher ist auch die effektive Netzwerkdicke, also die Anzahl an elastisch aktiven Netzketten. Im Vergleich zu der Matrix der Molmasse $P = 123\,000$ g/mol mit einer Vernetzungseffizienz von etwa 9 % beträgt die Vernetzungseffizienz für die höheren Molmassen zwischen 23 und 41 % und ist damit deutlich größer. Dies ist dadurch erklärbar, dass bei einer Matrix mit anfänglich größeren Molmassen bei einer bestimmten Konzentration deutlich mehr Überlappungsstellen (Entanglements) vorzufinden sind, als dies für Matrixpolymere mit kleineren Molmassen bei gleicher Konzentration der Fall ist. Die Vernetzung findet bevorzugt an den Stellen statt, wo vernetzbare Gruppen zusammentreffen. Dies ist in der Nähe der Überlappungspunkte der Ketten am wahrscheinlichsten. Somit besitzen die am Polymer sitzenden Funktionalitäten der längeren Ketten eine erhöhte Chance mit einem Partner zu reagieren. Außerdem tragen die längeren Ketten eine größere Anzahl an Aminomethyl-Einheiten und die Wahrscheinlichkeit der Bildung elastisch aktiver Netzketten ist erhöht. Dies äußert sich in der Vernetzungseffizienz und dementsprechend auch im Modulwert.

M_s beschreibt die Molmasse der Verbindungsketten zwischen zwei Vernetzungsstellen und entspricht der Molmasse elastisch aktiver Netzketten. Es ist zu beobachten, dass M_s im Fall der $P = 123\,000$ g/mol-Matrix mit $M_s = 210\,000$ g/mol größer als die anfänglich in Lösung vorliegende Kette ist. Bei einer Vernetzungseffizienz von etwa 9 % bedeutet dies, dass pro

Kette theoretisch weniger als eine Aminomethyl-Gruppe mit anderen vernetzungsfähigen Gruppen reagiert hat. In der Realität liegen somit Ketten vor, die nicht an das Gel angebunden sind oder mit nur einem Vernetzungspunkt verbundenen losen Kettenenden („dangling chains“) entsprechen, die zu den Netzwerkdefekten gezählt werden. Dies führt zwangsläufig zu einer schlechten Vernetzungseffizienz und einem niedrigen Modulwert. Bei den Netzwerken, die ausgehend von Matrixpolymeren mit größeren Molmassen hergestellt wurden, sind die Werte für M_s deutlich kleiner als die anfänglichen Molmassen. Dies lässt sich auf die Tatsache zurückführen, dass bei den längeren Ketten, und der dementsprechend höheren Anzahl an Aminomethyl-Einheiten pro Polymer, die Wahrscheinlichkeit der Anbindung an andere Ketten größer ist.

Aus der Vernetzungsdichte lässt sich zusätzlich eine mittlere Maschenweite d berechnen. Diese Maschenweite entspricht dem Abstand zweier Netzknotenpunkte. Dabei wird folgender einfacher Zusammenhang benutzt:

$$d = \sqrt[3]{\frac{2}{v_{\text{eff}} \cdot N_A}} \quad (79)$$

Die Maschenweite der gebildeten Netzwerke befinden sich in etwa zwischen 13 und 20 nm. Die theoretisch zu erwartenden Maschenweiten bei vollständiger effektiver Vernetzung sollten zwischen 9 und 10 nm liegen. Die kubische Abhängigkeit führt dazu, dass eine deutliche Verringerung der Maschenweite nur durch eine drastische Konzentrationserhöhung oder durch Vergrößerung des Aminomethyl-Funktionalisierungsgrades möglich wird.

5.1.2.3 Konzentrationsabhängigkeit der Vernetzungsreaktion

Neben dem Einfluss der Molmasse auf den Sol-Gel-Prozess wurde weiterhin die Auswirkung verschiedener Konzentrationen auf die Gelierungsreaktion und die resultierenden Moduli untersucht. Dabei wurde eine Probe mit der Molmasse $P = 390\,000 \text{ g/mol}$ bei drei verschiedenen Konzentrationen während der Photovernetzung rheologisch vermessen. In Abbildung 47 sind die Verläufe von G' dargestellt.

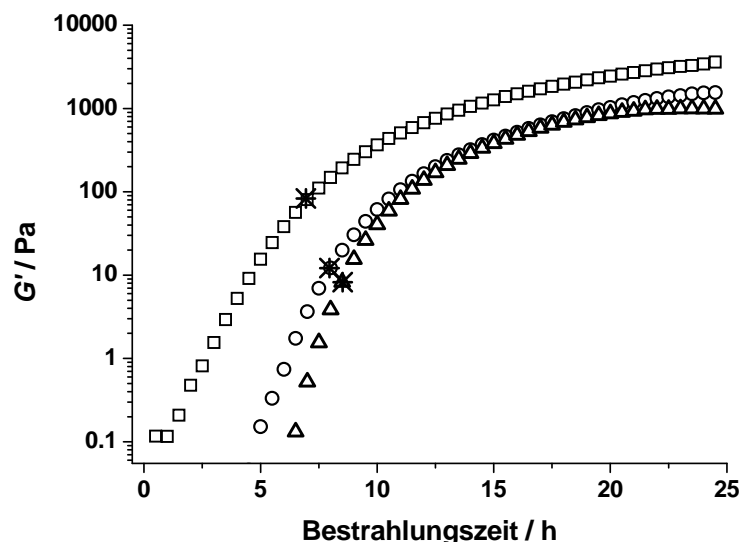


Abbildung 47 Abhängigkeit des elastischen Moduls G' (1 Hz) von der Bestrahlungszeit (Fortschritt der Photovernetzung) für eine P(S-co-AMS)-Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol und Funktionalisierungsgrad von 0.34 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) bei drei verschiedenen Konzentrationen: \triangle : $c = 75$ g/L, \circ : $c = 100$ g/L, \square : $c = 200$ g/L. Die Sterne zeigen den jeweiligen Schnittpunkt von $G' = G''$ (\approx Gelpunkt).

Der elastische Modul G' steigt für alle Konzentrationen während der Photovernetzung an, um sich einem Plateauwert zu nähern, der nur für die $c = 75$ g/L-Probe nach 24 Stunden Bestrahlung ausgeprägt erreicht wird. Es ist ersichtlich, dass sich der Unterschied in der Konzentration direkt in G' widerspiegelt. Der Schnittpunkt von elastischem und viskosem Modul wird bei höheren Konzentrationen schneller durchlaufen, was den Erwartungen entspricht. Aus den Werten nach 24 Stunden können wiederum charakteristische Netzwerkparameter bestimmt werden. Für die Lösungen mit $c = 100$ g/L und $c = 200$ g/L entspricht G' nach 24 Stunden nicht dem Plateauwert. Es ist davon auszugehen, dass bei fortgeführter Bestrahlung der Modul noch weiter ansteigen würde. Trotzdem wird der G' -Wert nach 24 Stunden zum Vergleich mit den anderen Modulwerten benutzt. In Tabelle 7 sind die charakteristischen Parameter aufgelistet.

Tabelle 7 Charakteristische Netzwerkparameter für die Vernetzung einer $P = 390\,000$ g/mol P(S-co-AMS)-Matrix mit Funktionalisierungsgrad 0.34 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) bei verschiedenen Konzentrationen.

Matrix- konzentration	G'_{∞} / Pa	ν_{eff} / mol/m ³	Vernetzungs- effizienz / %	M_s / g/mol	d / nm
$c = 75$ g/L	997	0.80	32.5	124 000	16.0
$c = 100$ g/L	1540	1.24	37.7	80 000	13.9
$c = 200$ g/L	3420	2.76	41.8	36 000	10.6

Die berechnete Vernetzungseffizienz ist für alle Konzentrationen recht hoch und steigt zu höheren Konzentrationen noch weiter an. Bei höheren Konzentrationen wird eine größere Vernetzungsdichte erreicht. Dementsprechend nimmt die Molmasse M_s zwischen zwei Netzknoten ab und die Maschenweite d wird kleiner. Es ist also möglich, durch Erhöhung der Konzentration die Maschenweite des Netzwerks zu verringern und somit stärkere Gele zu synthetisieren. Dabei wird zusätzlich eine Erhöhung der Vernetzungseffizienz beobachtet.

5.1.3 Untersuchung der Matrix mittels statischer Lichtstreuung (SLS)

5.1.3.1 SLS zur Bestimmung von Inhomogenitäten in Netzwerken

Die SLS liefert Aussagen über die mikroskopischen Gegebenheiten von Netzwerken und ergänzt somit die Charakterisierung der makroskopischen Eigenschaften mittels Rheologie. Räumliche Inhomogenitäten, die typischerweise im Bereich von 10 bis 100 nm auftreten, können mittels SLS analysiert werden. Dabei vergleicht man die Streuintensität der unvernetzten Lösung mit derjenigen des gebildeten Netzwerks und nutzt die Exzessstreuung zur Auswertung. Systeme, bei denen durch die Vernetzungsreaktionen räumliche Inhomogenitäten entstehen, streuen das Licht stärker als homogenere Gele.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Lichtstreuuntersuchungen an den P(S-co-AMS)-Systemen im Sol und im Gel dargestellt. Die Bestrahlung erfolgte dabei so lange, dass eine vollständige Vernetzung der Proben sichergestellt war.

5.1.3.2 Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität im Sol und Gel

Zunächst soll die Abhängigkeit der winkelabhängigen Streuintensität in der Lösung und im vernetzten Zustand von der Konzentration des Polymers gezeigt werden. Dazu wurden die Konzentrationen $c = 75, 100, 150$ und 200 g/L der P(S-co-AMS) Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol und einem Funktionalisierungsgrad von 0.43 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) im Sol- und im Gelzustand mittels SLS vermessen. Bei der Bestrahlung wurde darauf geachtet, dass die Thioxanthon-Konzentration gerade so hoch war, dass noch 90% des einfallenden Lichts die Probe wieder verlassen. Somit wurde ein signifikanter Gradient der Bestrahlungsintensität innerhalb der Probe vermieden. In Abbildung 48 ist der Verlauf der winkelabhängigen Streuintensität für die verschiedenen Konzentrationen im unvernetzten und vernetzten Zustand dargestellt.

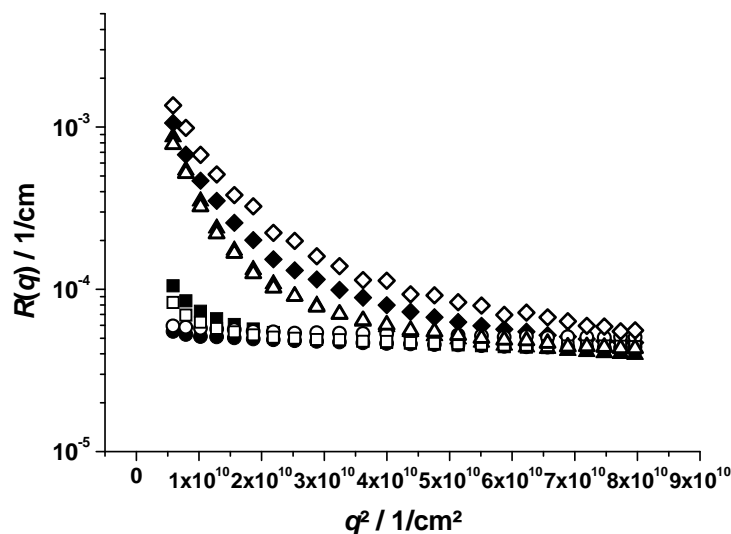


Abbildung 48 Streuintensität als Funktion des quadratischen Streuvektors für vier verschiedene Konzentrationen im Sol (ausgefüllte Symbole) und im Gel (nicht ausgefüllte Symbole) einer $P = 390\,000$ g/mol P(S-co-AMS)-Matrix mit Funktionalisierungsgrad 0.43 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten): ●○: $c = 75$ g/L, ■□: $c = 100$ g/L, ▲△: $c = 150$ g/L, ◆◇: $c = 200$ g/L.

Die ausgefüllten Symbole stellen die Situation im Sol dar. Dabei ist erkennbar, dass eine höhere Konzentration an Polymermatrix zu einer stärkeren Streuung führt. Die stärker streuenden Systeme zeigen eine deutlichere Streuwinkelabhängigkeit. Die nicht ausgefüllten Symbole stellen die Streuintensitäten im vernetzten Zustand dar. Es fällt auf, dass bei kleinen Winkeln die Streuintensität der konzentrierteren Lösungen und Gele drastisch ansteigt. Dieses Verhalten wird auch bei Lösungen von reinem PS der gleichen Konzentration beobachtet. Die Ursache für dieses Streuverhalten ist bisher nicht geklärt und wird in der Literatur diskutiert.^{165,166} Für die Konzentrationen $c = 75$, 100 und 150 g/L entsprechen die Streukurven im vernetzten Zustand nahezu denen in der Lösung. Daraus lässt sich schließen, dass während der Vernetzung der Polymere keine signifikanten Inhomogenitäten gebildet werden. Die Bildung der Verknüpfungen zwischen den Ketten führt dazu, dass die Topologie des Systems „eingefroren“ wird. Schon in der Lösung vorhandene Inhomogenitäten werden fixiert und weitere, stärker streuende Gebiete werden nicht beobachtet. Einzig die $c = 200$ g/L-Probe zeigt im Gel eine höhere Streuintensität als im Sol. Es ist demnach davon auszugehen, dass bei dieser Probe während der Photovernetzung inhomogenere Bereiche gebildet werden. Jedoch ist der Betrag der Exzessstreuung so klein, dass eine Auswertung nach der DEBYE-BUECHE-Methode keine aussagekräftigen Ergebnisse liefert.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass bei der Vernetzung von P(S-co-AMS) keine signifikante Änderung in der Streuintensität zu beobachten ist. Dies deutet darauf hin, dass es sich um sehr homogene Gele handelt. Andererseits kann keine absolute Aussage über die Homogenität oder Inhomogenität der Netzwerke getroffen werden. Es ist also durchaus möglich,

dass eine Polymerlösung schon im Sol heterogene Bereiche und damit starke Streuzentren besitzt, die durch die Photovernetzung lediglich fixiert werden. Um darüber genauere Aussagen treffen zu können, wurden zwei Matrixpolymere mit unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad mit einer unfunktionalisierten PS-Standard-Probe verglichen. Abbildung 49 zeigt das Streuverhalten der Lösungen bzw. Gele.

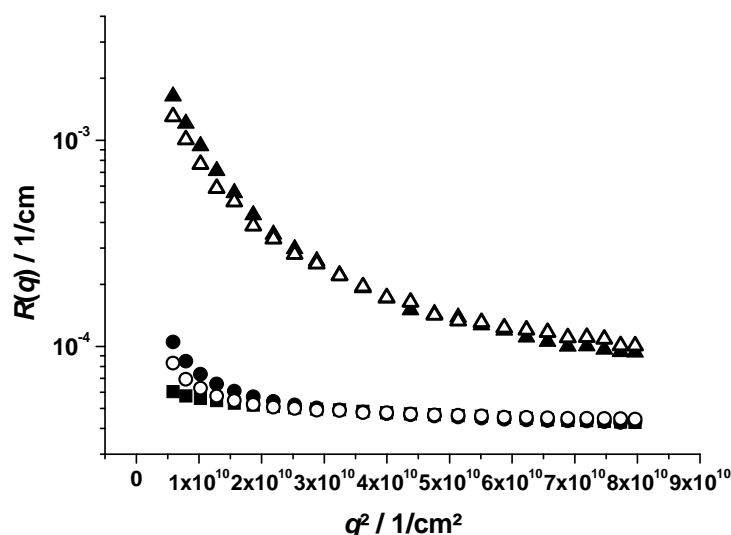


Abbildung 49 Winkelabhängige Streuintensität für zwei P(S-co-AMS)-Matrixpolymere und einer PS-Standard-Probe im Sol- (ausgefüllte Symbole) und Gel-Zustand (nicht ausgefüllte Symbole), $c = 100 \text{ g/L}$. ■: PS-Standard $P = 390\,000 \text{ g/mol}$, ●○: P(S-co-AMS) $P = 390\,000 \text{ g/mol}$, Funktionalisierungsgrad: 0.43 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten), ▲△: P(S-co-AMS) $P = 390\,000 \text{ g/mol}$, Funktionalisierungsgrad: 0.94 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten).

Betrachtet man zunächst die Streukurven der Polymerlösungen (ausgefüllte Symbole), so ist zu beobachten, dass die Streuintensität der niedriger funktionalisierten Matrix derjenigen der PS-Standard-Probe sehr nahe kommt. Die Einführung von 0.43 mol-% Amino-Funktionalitäten hat demnach kaum Auswirkungen auf die Streueigenschaft von PS. Dem gegenüber steht die höher funktionalisierte P(S-co-AMS)-Matrix. Deutlich erkennt man die höhere Streuintensität der Lösung. Diese Erhöhung kann in der Anzahl der polymeranalog eingeführten Amino-Funktionalitäten begründet liegen und würde somit auf entsprechende Heterogenitäten im Sol hindeuten. Dieses Phänomen kann mit der Inkompatibilität der polaren Aminogruppen mit der unpolaren Umgebung des PS und dem Lösungsmittel Toluol erklärt werden. Dies wäre demnach ein thermodynamischer Effekt. Es ist denkbar, dass sich die Polymere in Lösung so anordnen, dass sich die Aminogruppen gezielt zusammen lagern. Bei weiterer Erhöhung des Funktionalisierungsgrades könnte dies sogar eine Mikrophasenseparation bewirken. Handelt es sich tatsächlich um auftretende Inhomogenitäten, so wäre die Anzahl an Aminogruppen ein Parameter, mit dem ein gewünschter Grad an Heterogenität für das PS-System einstellbar

wäre. Außerdem kann der erhöhte Funktionalisierungsgrad zu einer Änderung des Brechungsindexinkrements geführt haben. Dann würde es sich nicht zwangsläufig um eine inhomogene Polymerlösung handeln, sondern die stärkere Streuung hätte ihre Ursache in der veränderten Streueigenschaft des Polymers. Letztendlich laufen aber beide Erklärungsversuche darauf hinaus, dass das höher funktionalisierte P(S-co-AMS) sich merklich von dem unfunktionalisierten PS unterscheidet, nicht aber das P(S-co-AMS) mit dem niedrigeren Funktionalisierungsgrad von 0.43 mol-%.

Die beiden Matrixpolymere wurden ebenso photovernetzt. Wie schon zuvor festgestellt, führt die Gelierung lediglich zur Fixierung der topologischen Mikrostruktur. Es werden keine signifikanten Inhomogenitäten durch den Sol-Gel-Übergang gebildet, wenn eine fehlende Exzessstreuung dafür als Maß angesehen werden kann (siehe Abbildung 49).

5.1.4 Zusammenfassung: Charakterisierung der Matrix

Mittels Rheologie und statischer Lichtstreuung wurden die in dieser Arbeit aus P(S-co-AMS)-Matrixpolymeren hergestellten Gele auf ihre makroskopischen und strukturellen mikroskopischen Eigenschaften untersucht. Der Sol-Gel-Prozess wurde in Abhängigkeit von der Molmasse der anfänglichen Matrixpolymere und von der Matrixkonzentration analysiert. Es ist festzuhalten, dass die Gelierung in den meisten Fällen nach 24 Stunden Bestrahlung abgeschlossen ist. Der elastische Modul G'_0 und der Gelpunkt zeigen die zu erwartende Abhängigkeiten von Molmasse und Konzentration. Aus G'_0 konnten charakteristische Netzwerkparameter und Vernetzungseffizienzen bestimmt werden. Dabei ist hervorzuheben, dass die Vernetzungseffizienz für alle Proben relativ hoch war. Durch die Untersuchungen der Lösungen und Gele mit der statischen Lichtstreuung kann die Aussage getroffen werden, dass es sich bei den synthetisierten Netzwerken um sehr homogene Gele handelt. Die verwendete Photovernetzungsreaktion fixiert die räumliche Anordnung der Polymerketten und bildet offenbar keine zusätzlichen Inhomogenitäten in den Polymersystemen bei der Gelierung. Anzumerken ist die Tatsache, dass bei einem Funktionalisierungsgrad der Aminomethyl-Gruppen von etwa 1 mol-% deutlich stärkere Streuerscheinungen beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass bei diesem Funktionalisierungsgrad die reinen PS-Eigenschaften verändert werden. Da es aber Ziel dieser Arbeit ist, die Dynamik von PS-Tracern in PS-Lösungen und PS-Gelen zu untersuchen, wurden nur niedrig funktionalisierte P(S-co-AMS)-Matrixpolymere verwendet.

5.2 FRAP-Messungen an halbverdünnten Lösungen - Dynamik linearer Tracer

Zunächst wurde das diffusive Verhalten linearer Tracer in unvernetzter Polymerlösung untersucht. Dazu wurden verschiedene Tracer in Lösungen aus PS-Standard-Proben bei einer Matrix-Konzentration von $c = 100$ g/L mittels FRAP vermessen. Diese Konzentration liegt für die verwendeten Matrix-Polymere im Bereich der halbverdünnten Lösung und es gilt $c > c^*$. Das Verhältnis c/c^* steigt bei zunehmender Matrix-Molmasse P an, weil die jeweilige Überlappungskonzentration c^* sinkt. Das Verhältnis c/c^* beträgt für die Matrix mit $P = 50\,000$ g/mol ungefähr 2 und erreicht für $P = 200\,000$ g/mol den Wert 5. Für die längste Matrix-Kette $P = 2\,000\,000$ g/mol wird $c/c^* \approx 50$. Durch Variation der Molmasse der Matrix ändert man somit die Konzentration ab der effektive Entanglements auftreten, die Entanglement-Konzentration c_e . Sie ist 2-5 mal so hoch wie die Überlappungskonzentration c^* .¹¹ Die gewählte Konzentration $c = 100$ g/L garantiert somit für die höheren Matrix-Molmassen hochverschlaufte Systeme. In Abbildung 50 ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Matrix-Molmasse für verschiedene lineare PS-Tracer dargestellt. Die Konzentration der eingelagerten Tracer betrug in allen Fällen $c < 1$ g/L und lag somit für alle Sonden unter deren Überlappungskonzentration. Dementsprechend sind intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Tracermolekülen zu vernachlässigen.

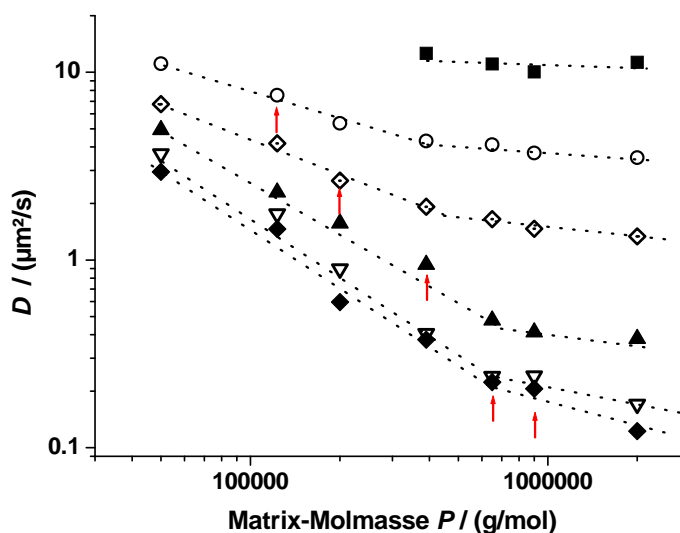


Abbildung 50 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten verschiedener Tracer von der Matrix-Molmasse in halbverdünnter Lösung bei $c = 100$ g/L. Tracer-Molmasse M : ■: 50 000 g/mol, ○: 123 000 g/mol, ◇: 200 000 g/mol, ▲: 390 000 g/mol, ▽: 650 000 g/mol, ◆: 900 000 g/mol. Die roten Pfeile zeigen die Situation an, bei der Matrix und Tracer die gleiche Molmasse haben ($P = M$). Die gestrichelten Linien sollen das Auge des Lesers führen.

In der Darstellung können zwei Bereiche unterschieden werden: In einem Bereich sinkt der Diffusionskoeffizient mit steigender Molmasse der Matrix, und in dem anderen scheint der Diffusionskoeffizient nahezu unabhängig von der Matrix-Molmasse P zu werden. Die Grenze der zwei Bereiche ist an einer Änderung der Steigung zu erkennen. Die Pfeile markieren die Situation bei der die Molmasse des Tracers M und diejenige der Matrix P gleich sind. Diese Situation kann auch als „Selbstdiffusion“ bezeichnet werden. Alle anderen Verhältnisse lassen sich unter „Tracerdiffusion“ zusammenfassen.

Die Reptationstheorie sagt für halbverdünnte, verschlaufte Lösungen eine Abhängigkeit von der Molmasse der Matrix P von $D \sim P^0$ voraus (siehe Gleichung (36)). Die Diffusion sollte dementsprechend unabhängig von der Kettenlänge der Matrix sein. In hochverschlaufenen Systemen, die langlebige, temporäre Netzwerke ausbilden können, spielt die Molmasse der Matrix keine Rolle, sondern andere charakteristische Längen, wie beispielsweise Korrelationslängen und Maschenweiten, sind die entscheidenden Parameter. Die P^0 -Abhängigkeit findet sich in Abbildung 50 bei höheren Molmassen zumindest näherungsweise wieder. Erst in dieser Region ist die Molmasse der Matrix wesentlich größer als die Molmasse des Tracers ($P > M$). Aus der Literatur ist bekannt, dass erst bei etwa $P \geq 5M$ ein der Reptation zuzuordnendes Verhalten gefunden wird.⁴⁸ Erst wenn diese Grenze überschritten ist, sind die aufgebauten Entanglements langlebig genug, um von den kürzeren und somit mobileren Tracern als permanente topologische Behinderungen wahrgenommen zu werden. Unterhalb dieser Grenze zeigt der Diffusionskoeffizient eine deutliche Abhängigkeit von der Molmasse der Matrix. In diesen Regionen erscheinen die sich durch die Entanglements aufbauenden Hindernisse als zu kurzlebig im Vergleich zur Dynamik der Tracer. In dem Bereich $P < M$ ist die Mobilität der Matrix sogar höher als diejenige der Tracer, und man befindet sich fernab vom reptationsähnlichen Verhalten. Dieser Bereich, in dem die Tracerdynamik noch eine deutliche Abhängigkeit von der Kettenlänge der Matrix zeigt, wird als „Constraint Release“-Bereich bezeichnet. Hindernisse lösen sich schnell auf und werden neu gebildet, ohne dass der Tracer eine durch langlebigere Verschlaufungen gebildete EDWARDS-Röhre erfährt.

Eine weitere Bedingung für die Reptation ist die M^{-2} -Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Um dies zu überprüfen, bedarf es in Abbildung 50 vertikaler Schnitte, um bei einer bestimmten Matrix-Molmasse die Änderung von D mit der Molmasse des Tracers zu bestimmen. Abbildung 51 zeigt die resultierende Darstellung.

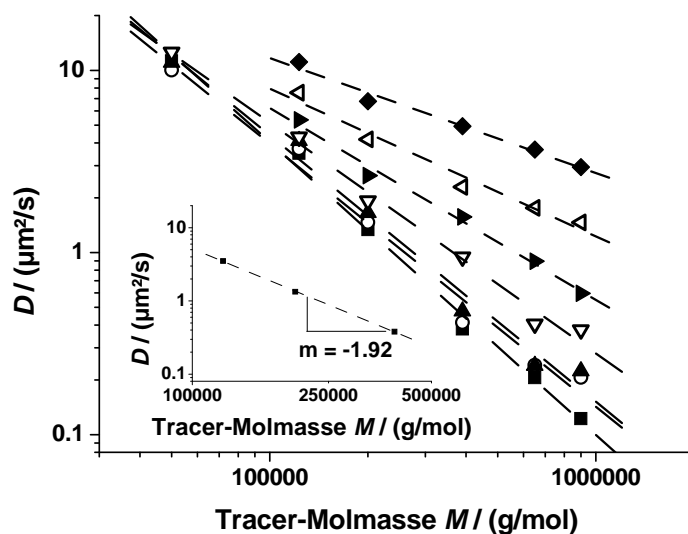


Abbildung 51 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Molmasse des Tracers bei verschiedenen Matrix-Molmassen und einer Konzentration von $c = 100$ g/L. Molmasse der Matrix P : \blacklozenge : 50 000 g/mol, \triangleleft : 123 000 g/mol, \blacktriangleright : 200 000 g/mol, ∇ : 390 000 g/mol, \blacktriangle : 650 000 g/mol, \circ : 900 000 g/mol, \blacksquare : 2 000 000 g/mol. Das kleine Diagramm zeigt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der drei Tracer 123k, 200k und 390k in der Matrix $P = 2\,000\,000$ g/mol.

Die gestrichelten Geraden zeigen grafisch die Steigungen der Datenpunkte in doppelt-logarithmischer Auftragung. Deutlich erkennt man, dass bei höheren Matrix-Molmassen der Diffusionskoeffizient eine stärkere Abhängigkeit von der Molmasse der Tracer besitzt. Wird die Kettenlänge der Matrix verkürzt, so schwächt sich die Steigung ab. In Tabelle 8 sind die ermittelten Steigungen m für $D \sim M^m$ aufgelistet.

Tabelle 8 Ermittelte Steigungen m aus der doppelt-logarithmischen Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Tracer-Molmasse für verschiedene Werte für P aus Abbildung 51.

Matrix-molmasse P / g/mol	Steigung m
50 000	-0.63
123 000	-0.81
200 000	-1.04
390 000	-1.27
650 000	-1.46
900 000	-1.44
2 000 000	-1.61

Für die hier verwendete höchste Matrix-Molmasse ($P = 2\,000\,000\text{ g/mol}$) beträgt die Steigung $m = -1.61$. Die Steigung wächst mit abnehmender Matrix-Molmasse, gleichbedeutend mit einer schwächeren Tracer-Molmassenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Die Reptationstheorie erwartet ein $m = -2$. Dies wird in allen Fällen nicht erreicht. Die M^{-2} -Abhängigkeit wurde für eine nicht angebundene Kette in einem Netzwerk mit festen Hindernissen entwickelt. Diese Voraussetzungen werden von den hier betrachteten Lösungen nicht erfüllt.

Polymerschmelzen zeigen sehr langlebige Entanglements und viele Untersuchungen liefern das vorausgesagte Ergebnis. Doch für halbverdünnte Lösungen sind Abweichungen von der Theorie zu erwarten. Für die Tracer $M = 650\,000\text{ g/mol}$ und $M = 900\,000\text{ g/mol}$ befindet man sich außerdem noch nicht in dem Bereich, in dem die Matrix als genügend lang angesehen werden kann, um Reptationsverhalten zu beobachten ($P \geq 5M$). Betrachtet man allerdings nur die kürzeren Ketten $M = 123\,000\text{ g/mol}$, $M = 200\,000\text{ g/mol}$ und $M = 390\,000\text{ g/mol}$ in der längsten Matrix, so ergibt sich eine Abhängigkeit von $D \sim M^{-1.92}$ (siehe Einschub in Abbildung 51). Dieses Ergebnis kommt dem theoretisch Vorausgesagtem $m = -2$ sehr nahe.

Die Steigungen für die Diffusion der Tracer in Systemen mit kürzeren Matrix-Kettenlängen werden vom Wert her kontinuierlich größer bis zu einem Wert von $m = -0.63$ für $P = 50\,000\text{ g/mol}$. Die Matrix kann, wenn überhaupt möglich, nur sehr kurzlebige Netzwerkstrukturen ausbilden und beschränkt die Diffusion der Tracer wesentlich weniger als es die längeren Matrixmoleküle tun.

Die hier benutzte Konzentration $c = 100\text{ g/L}$ für die Matrix mit $P = 2\,000\,000\text{ g/mol}$ liegt weit oberhalb der Überlappungskonzentration dieses Polymers von $c^* = 2.8\text{ g/L}$ und somit auch deutlich oberhalb c_e . Für kürzer werdende Ketten bedeutet dies, dass bei der verwendeten Konzentration nach und nach c_e und c^* erreicht werden und die Dynamik der Matrix sukzessive zunimmt. Die Lebenszeit der Entanglements wird dadurch verkürzt und die sich bewegende Kette zeigt Abweichungen vom Reptationsverhalten.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass nicht allein die Konzentration der Matrix darüber entscheidet, ob ein Polymer in halbverdünnter Lösung reptationsähnliches Verhalten zeigt, sondern auch das Verhältnis der Molmasse von Matrix zu Tracer muss berücksichtigt werden. Erst wenn die Matrix-Ketten eine für das jeweilige System kritische Länge im Vergleich zur Tracer-Kette besitzen, wird der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Molmasse der Matrix. Die Voraussage der Reptationstheorie für die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Tracer-Molmasse wurde für die Sondenpolymere $M = 123\,000$, $200\,000$ und $390\,000\text{ g/mol}$ in der Matrix $P = 2\,000\,000\text{ g/mol}$ näherungsweise gefunden.

5.3 FRAP-Messungen an Polymersystemen während des Sol-Gel-Übergangs - Dynamik linearer Tracer

Die Untersuchung der Dynamik der eingelagerten Tracer in halbverdünnten Lösungen und Gelen ist das zentrale Ziel dieser Arbeit. Das gebildete Gel mit eingelagertem Tracer soll der Idee nach DE GENNES der nicht-angebundenen Kette in einer Anordnung von festen Hindernissen (dem Netzwerk) entsprechen. Dabei soll vor allem das Augenmerk darauf gerichtet werden, inwieweit sich der Prozess der Gelbildung auf die Diffusion der Sondenmoleküle auswirkt. Die Vorgehensweise für diese Experimente lässt sich am einfachsten mit der Voraussage der Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten für den Fall der Reptation in halbverdünnter Lösung in einem guten Lösungsmittel nach Gleichung (36) überblicken (Abbildung 52).

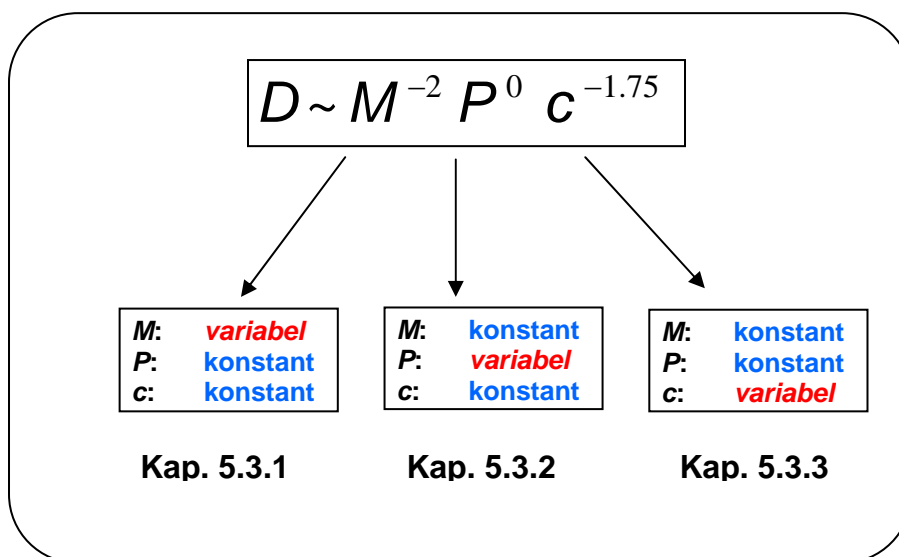


Abbildung 52 Gliederung des Ergebnisteils anhand der Proportionalitäten des Diffusionskoeffizienten D zu Tracer-Molmasse M , Matrix-Molmasse P und Matrix-Konzentration c (Gleichung 36).

In Kapitel 5.3.1 wird zunächst Augenmerk auf die Tracer-Molmassenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten während der Vernetzung gelegt. Dabei werden sowohl die Konzentration c als auch die Molmasse P der Matrix konstant gehalten. Diese Experimente haben das Ziel, die grundlegende M^{-2} -Abhängigkeit als Voraussetzung für die Reptation zu prüfen. Danach soll bei einer bestimmten Konzentration der Matrix die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eines Tracerpolymers von der Kettenlänge der Matrix während des Sol-Gel-Übergangs untersucht werden (Kapitel: 5.3.2). Abschließend folgen in Kapitel 5.3.3 die Ergebnisse von Experimenten, bei denen die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Dynamik verschiedener Tracer-Matrix-Systeme das Ziel war.

5.3.1 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Molmasse des Tracers

Eine nicht angebundene Kette in einem Polymernetzwerk sollte bei hinreichender Kettenlänge nach DE GENNES Reptationsverhalten zeigen. Ein zentrales Ergebnis dieser Theorie ist die $D \sim M^{-2}$ -Abhängigkeit. Um diese Voraussage zu testen, wurden lineare Polymertracer mit Molmassen von $M = 50\,000$ g/mol bis hin zu $M = 2\,000\,000$ g/mol und einer Konzentration von $c = 0.5\text{--}1$ g/L in eine P(S-co-AMS)-Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol eingelagert. Die Konzentration der Matrix betrug in allen Fällen $c = 100$ g/L. Mit einer Überlappungskonzentration von $c^* \approx 10$ g/L handelt es sich um eine verschlaufte, halbverdünnte Lösung. Die Proben wurden bestrahlt, um die funktionalisierte Matrix photochemisch zu vernetzen. Zu bestimmten Zeitpunkten wurde die Bestrahlung und somit auch die Vernetzungsreaktion unterbrochen, um FRAP-Messungen durchzuführen. Zur besseren Veranschaulichung werden im folgenden zunächst nur die Diffusionskoeffizienten der Lösung (Sol) und des Gels nach 24 Stunden Bestrahlung betrachtet. In Abbildung 53 sind die erhaltenen Werte dargestellt.

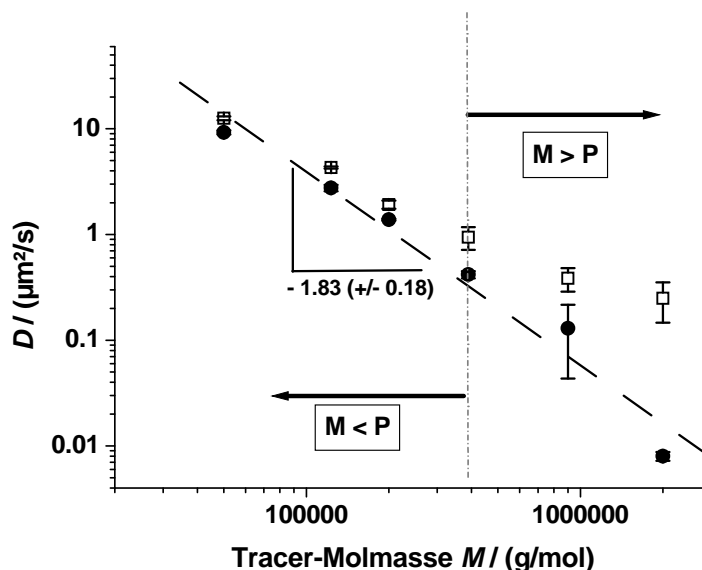


Abbildung 53 Tracer-Molmassenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in $P = 390\,000$ g/mol P(S-co-AMS); $c = 100$ g/L; \square : im Sol (vor der Photovernetzung), \bullet : im Gel (nach der Photovernetzung (24 Stunden Bestrahlung)). Fehlerbalken basieren auf mindestens fünf Messungen pro Datenpunkt.

Zuerst soll die Situation im Sol, also die Dynamik in halbverdünnter, unvernetzter Lösung betrachtet werden (offene Quadrate). Dies entspricht der Darstellung in Abbildung 51 in Kapitel 5.2, bei der die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Tracer-Molmasse in halbverdünnter Lösung bei verschiedenen Matrix-Molmassen untersucht wurde. Man kann die Datenpunkte in Abbildung 53 in zwei unterschiedliche Bereiche unterteilen. Auf der einen Seite ist die Tracer-Molmasse kleiner als diejenige der Matrix ($M < P$), die gegenüberliegende

Situation zeigt eine kleinere Matrix-Kette im Vergleich zur Tracer-Kette ($M > P$). Zusätzlich liegt die Situation der Selbstdiffusion vor, bei der Molmasse des Tracers und der Matrix identisch sind. Dies ist hier der Fall für den Tracer mit $M = 390\,000$ g/mol. Diese drei möglichen Szenarien sind für die nachfolgenden Diskussionen von großer Bedeutung, deswegen sind sie zur Verdeutlichung in Abbildung 54 grafisch dargestellt.

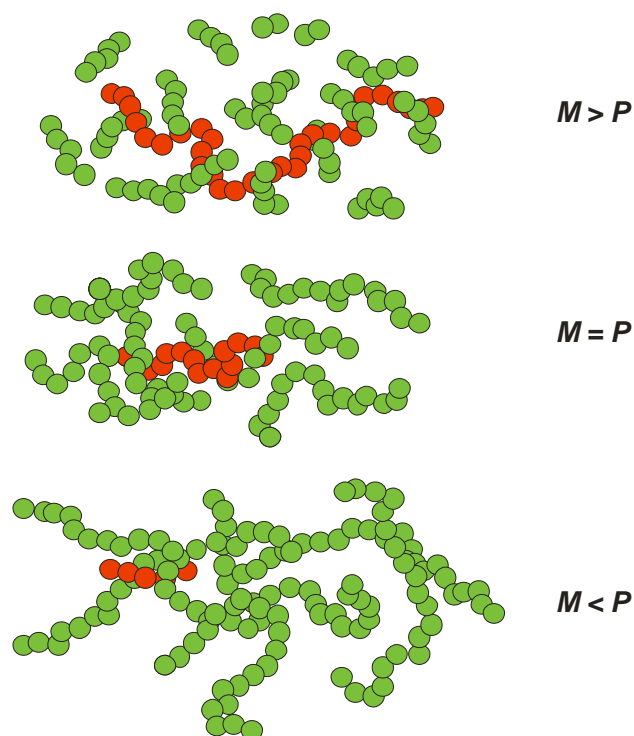


Abbildung 54 Die möglichen Verhältnisse von Tracer- (rote Kette) zu Matrix-Ketten (grüne Ketten).

Die Werte für den Diffusionskoeffizienten im Sol für den $M < P$ - Bereich gehorchen offensichtlich einem Skalengesetz, da sie in der doppelt-logarithmischen Auftragung eine lineare Abhängigkeit zeigen. Abweichungen von diesem Verlauf treten auf, wenn die Tracer-Molmasse M gleich oder größer als die Matrix-Molmasse P wird. Diese Abweichungen sind damit zu erklären, dass in den Regionen, wo die Kettenlänge der Tracer größer als die Kettenlänge der Matrix ist, die Matrix keine Verschlaufungen aufbauen kann, die langlebig genug sind, um die Bewegung der Tracermoleküle merklich einzuschränken. Werden die Matrix-Ketten durch Bestrahlung vernetzt, erfolgt ein Übergang vom Sol zum Gel. In der Abbildung 53 sind nur die Werte für die Diffusionskoeffizienten im Gel nach 24 Stunden Bestrahlung dargestellt. Im Gel liegen alle Datenpunkte in doppelt-logarithmischer Auftragung nahezu auf einer Geraden und lassen sich dementsprechend mit einem Skalengesetz beschreiben. Die entsprechende Abhängigkeit ist $D \sim M^{-1.83}$. Während die Änderung der Diffusionskoeffizienten für die Tracer $M = 50\,000$ g/mol, $123\,000$ g/mol und $200\,000$ g/mol sehr klein ist, sind erhebliche Unterschiede in der Dynamik für die Tracer mit höheren Molmassen zu beobachten. Das bedeutet, dass ein

Tracer, der in eine langkettige Matrix eingelagert wird, während des Sol-Gel-Übergangs keine effektive Veränderung seiner Umgebung erfährt. Das diffusive Verhalten im Sol und im Gel ist für Tracer aus dem Bereich kleiner Molmassen M näherungsweise identisch. Sind dagegen die Matrix-Ketten kürzer als die Tracer-Ketten, so ergibt sich bei der Vernetzung eine deutliche Änderung des Diffusionskoeffizienten. Die größte Änderung ergibt sich für den längsten Tracer. Durch die Photovernetzung vergrößert sich fortwährend die Molmasse der Matrix und die anfängliche Mobilität der langen Tracer in einer kurzkettigen Matrix wird dadurch erheblich gesenkt.

Aus der Literatur ist bekannt (vergl. Kapitel 5.2), dass Reptationsverhalten in halbverdünnten Lösungen erst gefunden wird, wenn die Molmasse der Matrix im Verhältnis zur Molmasse des eingelagerten Tracers ausreichend groß ist ($P \geq 5M$). Die Molmasse der Matrix in Abbildung 53 beträgt $P = 390\,000$ g/mol. Somit erfüllt nur der Tracer mit der Molmasse $M = 50\,000$ g/mol diese Anforderung. Für die anderen Tracer aus dem $M < P$ - Bereich ist die Molmasse der Matrix lediglich zwei- bzw. dreimal so groß. Dies bedeutet, dass bei den längeren Tracer-Polymeren kein der Reptation zuzuordnendes Verhalten beobachtet werden sollte. Jedoch ist in Abbildung 53 deutlich zu erkennen, dass sich die Dynamik für die Tracer in dem $M < P$ - Bereich bei dem Übergang zum permanent vernetztem System kaum ändert. Dies bedeutet, dass die Matrix mit der Molmasse $P = 390\,000$ g/mol in halbverdünnter Lösung Verschlaufungen ausbildet, die nahezu in gleicher Weise für die entsprechenden Tracer-Ketten als topologische Hindernisse wirken, wie sie nach der Vernetzung im Gel zu finden sind. Die Annahme $P \geq 5M$ für die Grenze, ab der die Entanglements der Matrix mit der Molmasse P eine ausreichend lange Lebenszeit besitzen, um Diffusionsverhalten der eingelagerten Tracer mit der Molmasse M entsprechend der Reptationstheorie zu beobachten, stellt nur eine grobe Abschätzung der Verhältnisse von Tracer- zu Matrix-Molmasse dar. Wird diese Grenze allerdings überschritten, so kann davon ausgegangen werden, dass Diffusion allein nach dem Reptationsmechanismus in halbverdünnten Lösungen erfolgt. Bei weiteren Diskussionen werden lediglich die Bereiche $M < P$ und $M > P$ betrachtet, wenn es darum geht, ob eine Matrix topologische Hindernisse mit einer gewissen Lebenszeit ausbilden kann, um die Diffusion eingelagerter Tracer-Ketten zu behindern.

Im Gel zeigt sich über den gesamten Bereich von fast zwei Dekaden ein Verhalten nach einem Skalengesetz der Form $D \sim M^{-1.83}$. Die Reptation fordert eine $D \sim M^{-2}$ - Abhängigkeit. Der experimentell gefunden Wert für die Steigung von $m = -(1.83 \pm 0.18)$ kommt der Theorie recht nah und reptationsähnliches Verhalten kann angenommen werden. In der Literatur finden sich viele Arbeiten zur Diffusion in Gelen und Netzwerken sowie in Schmelzen, bei denen Steigungen zumeist zwischen $m = -2$ und -3 gefunden wurden (vergl. Kapitel 2.2.5). Einige andere Gruppen finden dagegen schwächere Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten von der Molmasse (vergl. Kapitel 2.2.5). MUTHUKUMAR versuchte diese Diskrepanz und Abweichung

der experimentell ermittelten Werte anhand des strukturellen Aufbaus der Netzwerke zu erklären.¹⁶⁷ Er führte Simulationen zur Dynamik polymerer Sonden in homogenen und heterogenen Netzwerken durch. Handelt es sich bei der Matrix um ein heterogenes Netzwerk, so fand MUTHUKUMAR stärkere Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten von der Tracer-Molmasse bis hin zu $D \sim M^{-3}$. Für homogene Systeme ergaben die Simulationen wieder die typische quadratische Molmassenabhängigkeit als Ergebnis. Diesen Ergebnissen folgend entspricht die in dieser Arbeit gefundene Steigung $m = -1.83$ einem Verhalten in einem homogenen Netzwerk. Diese Aussage stützt auch die Erkenntnisse der Messungen der statischen Lichtstreuung, bei denen geschlussfolgert wurde, dass die durch die Photovernetzung von P(S-co-AMS) gebildeten Gele relativ homogen sind.

Voraussetzung für die Reptation einer Polymerkette ist neben den in der Matrix vorhandenen Entanglements, dass die diffundierende Kette eine bestimmte Länge hat. Sie muss lang genug sein, um topologische Beschränkungen durch Nachbarketten erfahren zu können, damit sie schließlich einen Bewegungsmechanismus nach der Reptationstheorie ausüben kann. Mit Kenntnis der Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten M_s ist es möglich, Aussagen über das Größenverhältnis zwischen Tracer-Kette und Maschenweite des Netzwerks zu machen. Der Quotient aus Molmasse des Tracers und Molmasse einer Netzkette ist damit ein Maß für die vorliegende Anzahl an Entanglements, die auf einen Tracer wirken. M_s wird dabei aus rheologischen Messungen erhalten. Für Gele, die aus der P(S-co-AMS)-Matrix $P = 390\,000$ g/mol aufgebaut wurden, beträgt die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungsstellen nach Formel (49) zwischen $M_s = 52\,000$ und $83\,000$ g/mol. Das bedeutet für einen Tracer mit $M = 50\,000$ g/mol, dass er kleiner ist als eine Netzbogenlänge. Der 50k Tracer wird in seiner Diffusion somit kaum durch topologischen Hindernisse derart beschränkt, das reptationsähnliches Verhalten erwartet werden kann. In Tabelle 9 ist der Quotient aus Molmasse des eingelagerten Tracers M und der mittleren Molmasse einer Netzkette M_s berechnet und aufgelistet.

Tabelle 9 Berechnung des Quotienten aus Molmasse der eingelagerten Tracer M und der Molmasse der Netzketten M_s für die Gele, die aus der Matrix $P = 390\,000$ g/mol dargestellt wurden; $c = 100$ g/L. (Die berechneten Werte wurden auf ganze Zahlen gerundet.)

Tracer- molmasse M / g/mol	M_{tracer}/M_s
50 000	< 1
123 000	1 – 2
200 000	2 – 3
390 000	5 – 6
900 000	11 – 15
2 000 000	24 – 32

Eine andere Betrachtungsweise führt zu ähnlicher Schlussfolgerung:

Für PS-Schmelzen beträgt die kritische Molmasse, ab der Entanglements entstehen, $M_c \approx 32\,000$ g/mol und die entsprechende Molmasse der Entanglementstränge beträgt $M_e \approx 18\,000$ g/mol.¹⁶⁸ Für Polymersysteme mit einem hohen Anteil an Lösungsmittel, wie halbverdünnte Lösungen, erhöhen sich die charakteristischen Molmassen. Für Lösungen lassen sich die elastischen Moduli mit folgender Formel berechnen, aus denen sich wiederum die Molmasse zwischen Vernetzungspunkten bestimmen lässt:

$$G = G_0 \phi^{2.3} \quad (80)$$

mit einem $G_0 = 0.2$ MPa für die PS-Schmelze ergibt sich für eine halbverdünnte Lösung mit $c = 100$ g/L ein $G \approx 1000$ Pa.^{13,169} Dies entspricht einem Wert für $M_e \approx 124\,000$ g/mol und liegt damit erwartungsgemäß über den Werten für M_s für die Gele.

Es ist demnach fragwürdig, ob der kurze Tracer $M = 50\,000$ g/mol einen Reptationsmechanismus ausüben kann. Neben der Anzahl an wirksamen Netzknoten pro Kette kann auch der Gyrationradius verglichen mit den Maschenweiten des Netzwerks Hinweise auf die Anwendbarkeit der verschiedenen Tracer geben. Die mittlere Maschenweite der PS-Netzwerke aus der Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol beträgt $d = 12\text{--}14$ nm. Die Gyrationradien der verwendeten Tracerpolymere im guten Lösungsmittel Toluol und im Theta-Zustand (Cyclohexan bei 34°C) sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10 Gyrationradien der Tracer-Polymere in einem guten und einem Theta-Lösungsmittel.

Tracer- molmasse M / g/mol	R_g (Toluol) / nm	R_g (Theta- Zustand) / nm
50 000	7.6	6.2
123 000	12.5	9.8
200 000	16.8	12.5
390 000	24.9	17.4
900 000	41.0	26.5
2 000 000	65.9	39.5

Die Werte für R_g wurden nach experimentell ermittelten Formeln bestimmt.^{5,169} Die tatsächlich vorliegenden Gyrationradien der Tracer werden zwischen diesen beiden Werten liegen. Sie geben uns aber die Möglichkeit, Aussagen bezüglich der Größenverhältnisse zu machen. Deutlich erkennt man, dass der Gyrationradius des 50k-Tracers sowohl im guten Lösungsmittel als auch im Theta-Zustand deutlich kleiner als die berechnete mittlere Maschenweite von $d = 12 - 14$ nm ist. Dies unterstützt die Aussage, dass dieser Tracer für die verwendeten Matrixsysteme zu klein ist, um Reptationsverhalten zu zeigen. Der nächst größere Tracer $M = 123\,000$ g/mol befindet sich diesbezüglich auf der Grenze und wird deswegen bei den folgenden Untersuchungen mitberücksichtigt.

Bestimmt man erneut die Molmassenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im Gel ohne den kürzesten verwendeten Tracer mit der Molmasse $M = 50\,000$ g/mol, so ergibt sich diesmal in doppelt-logarithmischer Auftragung eine Steigung von $m = -2.01 \pm 0.23$. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Vorhersage der Reptationstheorie. Betrachtet man allerdings die Unsicherheit des Ergebnisses, so kann festgestellt werden, dass im wesentlichen die gleiche Steigung ermittelt wird, wie in Abbildung 53. Für beide Steigungen liegt der Fehler in einer Größenordnung von 10 %.

Zusammenfassung

Es lässt sich feststellen, dass die Vernetzung der Matrix zu einer signifikanten Änderung der Diffusionseigenschaften führt, wenn anfänglich die Matrix-Ketten kürzer als die Tracer-Ketten sind. Liegt anfänglich die Situation vor, dass die Matrix-Ketten länger als die Tracer-Ketten sind, so wird kaum ein Unterschied der Dynamik beim Übergang vom Sol zum Gel beobachtet. Beschränkt man sich auf die Betrachtung langer Tracer-Ketten ($M > 100\,000$ g/mol), so wird im Gel die Reptationstheorie näherungsweise bestätigt. Im Sol treten deutliche Abweichungen davon auf, wenn sich das Verhältnis von Matrix- zu Tracer-Molmasse verkleinert. Ist die Tracer-Molmasse gleich oder größer als die Matrix-Molmasse, so ist die Matrix nicht in der Lage,

langlebige Verschlaufungen auszubilden, die die Diffusion der eingelagerten Tracer-Ketten entsprechend der Reptationstheorie beschränken.

5.3.2 Einfluss der Matrix-Molmasse auf die Dynamik der Tracer während der Gelierung

Nach der Untersuchung des Einflusses der Molmasse der betrachteten Tracer-Ketten in einer Matrix während der Vernetzung soll nun die Molmasse der Matrix P ein veränderlicher Parameter sein. Ein Tracer $M = 390\,000$ g/mol wurde dazu in verschiedenen P(S-co-AMS)-Systemen untersucht. Die Molmasse der Matrix variierte von $P = 123\,000$ g/mol bis zu $900\,000$ g/mol bei einer konstanten Matrixkonzentration von $c = 100$ g/L. Tabelle 11 listet die entsprechenden Überlappungskonzentrationen c^* für die Matrixpolymere auf.

Tabelle 11 Überlappungskonzentrationen der Matrixpolymere berechnet nach Gleichung (19).

<i>Matrix-Molmasse P / g/mol</i>	<i>Überlappungskonzentration c^* / g/L</i>
123 000	24.7
200 000	16.9
390 000	10.0
900 000	5.2

In allen Fällen handelt es sich um halbverdünnte Lösungen, da c^* überschritten wird. Jedoch ist es fragwürdig, ob die Matrix mit $P = 123\,000$ g/mol die Grenze der Entanglement-Konzentration c_e erreicht hat. Die anderen Matrixpolymere sollten alle im verschlaufenen, halbverdünnten Bereich anzusiedeln sein.

Wieder wurden die Proben bestrahlt und sukzessive vernetzt. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurde die Bestrahlung unterbrochen und der Diffusionskoeffizient des Tracers mittels FRAP bestimmt. Vergleicht man die Änderung des Diffusionskoeffizienten während der Photovernetzung mit der für diese Matrix entsprechenden rheologischen Abhängigkeit, kann der Einfluss des Sol-Gel-Übergangs auf die Dynamik beobachtet werden. Einen typischen Verlauf der Parameter ist in Abbildung 55 zu sehen.

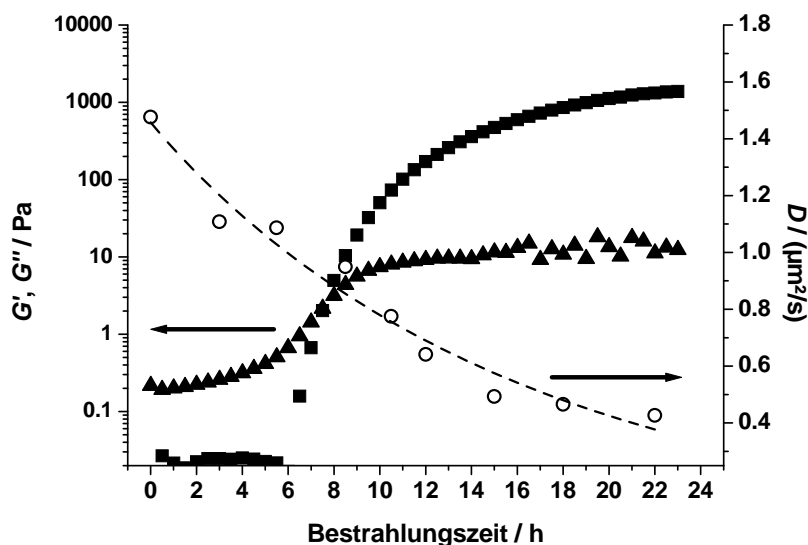


Abbildung 55 Vergleich der rheologischen Moduli G' (■) und G'' (▲) der P(S-co-AMS)-Matrix $P = 200\,000\text{ g/mol}$ ($c = 100\text{ g/L}$) mit dem Verlauf des Diffusionskoeffizienten D (○) des in diese Matrix eingelagerten Tracers $M = 390\,000\text{ g/mol}$ während der Photovernetzung.

Betrachtet man zunächst den Diffusionskoeffizienten, so nimmt dieser während der Vernetzungsreaktion kontinuierlich ab und scheint sich nach 24 Stunden einem konstanten Wert zu nähern. Die Molmasse der Matrixpolymere wächst während der Bestrahlung kontinuierlich an, da sich immer mehr Matrix-Ketten zusammenschließen. Dabei entsteht eine Reihe von Verzweigungen entlang der Polymere und die Polydispersität erhöht sich. Nach einer gewissen Induktionsperiode steigt der elastische Modul G' an. Nach etwa 7,5 Stunden ist der Schnittpunkt des Kurvenverlaufs des elastischen Moduls G' mit der Kurve des viskosen Moduls G'' zu beobachten. Dies entspricht dem Sol-Gel-Übergangsbereich. Danach steigt der elastische Modul weiter und nähert sich seinem Gleichgewichtsmodul an. Interessant ist, dass in dem Bereich, wo das System vom Sol zum Gel übergeht, keine sprunghafte oder besonders markante Änderung der Dynamik der Tracer zu beobachten ist. Die Rheologie betrachtet die makroskopischen Verhältnisse, wohingegen der mittels FRAP bestimmte Diffusionskoeffizient mikroskopische Gegebenheiten widerspiegelt. Für die sich bewegend Kette ist nur die unmittelbare Umgebung relevant. Der Gelpunkt beeinflusst dabei die mikroskopischen Verhältnisse nicht.

Die Auswertung der FRAP-Bilder erfolgte, wie bei allen anderen Experimenten auch, mittels der Verteilungsanalyse. Zur Veranschaulichung des Verlaufs der Diffusionskoeffizienten während der Vernetzung sind in Abbildung 56 die zu den verschiedenen Messzeiten ermittelten Verteilungen dargestellt. Es handelt sich dabei um eine Probe mit der Matrix-Molmasse $P = 123\,000\text{ g/mol}$ und einem Sondenpolymer mit $M = 390\,000\text{ g/mol}$.

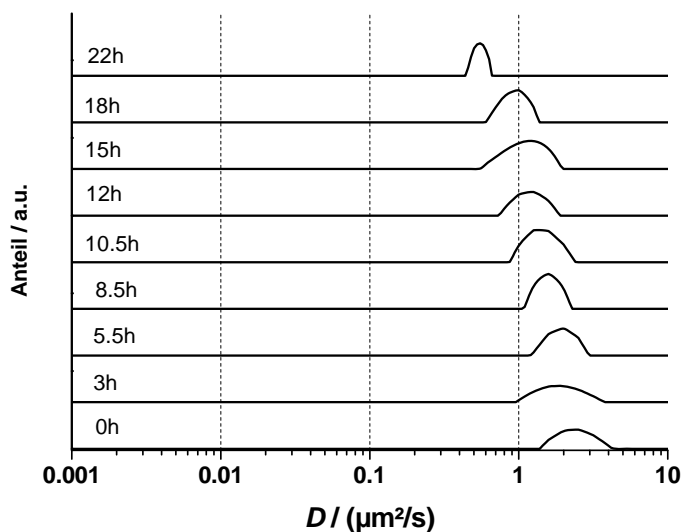


Abbildung 56 Verlauf der Diffusionskoeffizientenverteilung zu verschiedenen Zeitpunkten der Photovernetzung für einen Tracer $M = 390\,000$ g/mol in der Matrix $P = 123\,000$ g/mol bei $c = 100$ g/L.

Zur späteren Analyse der Diffusionskoeffizienten wurden jeweils die Mittelwerte der Verteilungen benutzt. Deutlich erkennt man, dass während der Bestrahlung die Mobilität des Tracers abnimmt. Dies geschieht nicht sprunghaft sondern kontinuierlich. Gut zu beobachten ist außerdem, dass die Verteilungen, deren minimale Breite durch die Auswertemethodik vorgegeben wird, für alle Zeitpunkte eine vergleichbare Breite besitzen. Dies lässt darauf schließen, dass der lineare Tracer weder angebunden wurde noch durch photochemische Reaktionen Verzweigungen gebildet hat. Angebundene Tracer wurden vor allem bei Experimenten mit sehr langen Sondenmolekülen beobachtet. Doch erschienen die Diffusionskoeffizienten dieser dann immobilisierten Spezies bei extrem kleinen Werten ($D \approx 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$), so dass sie sich durch die Verteilungsanalyse bequem von den frei diffundierenden Ketten unterscheiden ließen.

Der Verlauf des Diffusionskoeffizienten der polymeren Sonde $M = 390\,000$ g/mol in verschiedenen P(S-co-AMS) - Matrices in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit ist in Abbildung 57 dargestellt.

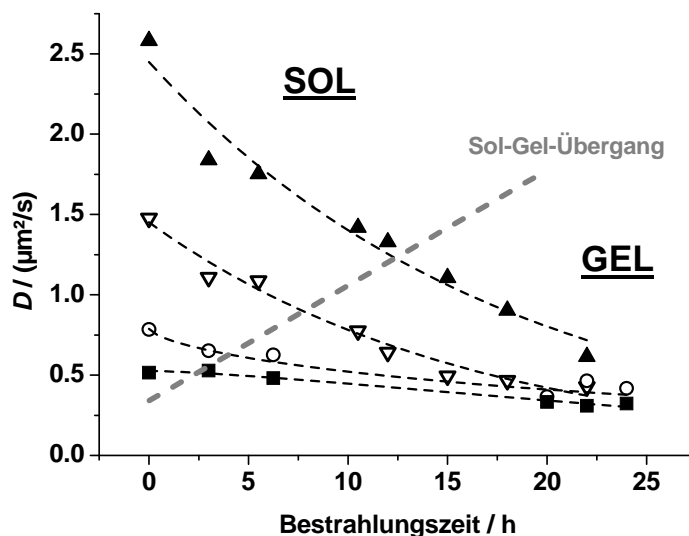


Abbildung 57 Vergleich des Diffusionskoeffizienten eines Tracers $M = 390\,000\text{ g/mol}$ in unterschiedlichen Matrixpolymeren mit vergleichbarem Funktionalisierungsgrad als Funktion der fortschreitenden Vernetzung; $c = 100\text{ g/L}$. Matrix-Molmasse P : \blacktriangle : $123\,000\text{ g/mol}$, ∇ : $200\,000\text{ g/mol}$, \circ : $390\,000\text{ g/mol}$, \blacksquare : $900\,000\text{ g/mol}$. Die gestrichelte Linie beschreibt die Grenze zwischen Sol und Gel.

Während der Photovernetzung sinkt der Diffusionskoeffizient und erreicht einen konstanten Wert in allen Matrices. Für die Matrix $P = 123\,000\text{ g/mol}$ liegt der Diffusionskoeffizient im Gel etwas über den anderen, aufgrund der niedrigeren Vernetzungseffizienz dieser Probe. Der Abfall von D ist stark, wenn im anfänglichen Sol die Tracer-Ketten länger als die Matrix-Ketten waren. Kaum eine Veränderung des Diffusionskoeffizienten in Folge des Sol-Gel-Übergangs erkennt man, wenn die Molmasse der Matrix zu Beginn größer als diejenige des Tracers war. Erneut kann man die anfänglichen Verhältnisse von Tracer zu Matrix in zwei Bereiche unterteilen. Ist die eingelagerte polymere Sonde M kürzer als die sie umgebende Matrix P (also: $M < P$), so können die gebildeten Verschlaufungen derart langlebig sein, dass reptationsähnliches Verhalten auch in halbverdünnten Lösungen dominierend wird. Ganz im Gegenteil dazu ist die Situation $M > P$ im Sol. Hier ist die Dynamik der Matrix größer als jene der Tracer und deutliche Abweichungen von der Reptationstheorie werden erwartet und beobachtet.

Die gestrichelte Linie markiert die Grenze von Sol und Gel. Rechts von dieser Grenze in Abbildung 57 besteht das System also nicht länger nur noch aus Sol, sondern daneben auch aus einem stetig wachsenden Gelanteil. Wie schon oben erwähnt, scheint der Gelpunkt keinen deutlich beobachtbaren Effekt auf den Verlauf von D während der gesamten Vernetzung zu haben.

Offensichtlich wirkt auf die Tracer eine „effektive Molmasse“, die während der Vernetzung stetig wächst. Die Situation $M > P$ wird also während des Übergangs zum Gel invertiert zu $M < P$, da die Matrix im Gel eine Molmasse von $P(\text{Massenmittel}) \rightarrow \infty$ erhält. Dies drückt sich in der deutlichen Abnahme von D aus. Liegt anfänglich schon die Situation $M < P$ vor, so führt die

Gelierung zu einer kaum merklichen Abnahme des Diffusionskoeffizienten, weil die „effektive Molmasse“ nur eine geringe Änderung erfährt, während das Gesamtsystem wieder eine unendliche Molmasse P anstrebt. Auch hier muss die mikroskopische Betrachtungsweise von der makroskopischen unterschieden werden. Nach der Reptationstheorie sollte der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Matrix-Molmasse sein ($D \sim P^0$), wenn der Reptationsbereich erreicht ist. Genau dies ist der Fall, wenn alle Kurven nach ca. 24 Stunden Bestrahlung im Gelzustand vorliegen. Im Gel strebt die Molmasse gegen unendlich und die gleiche Dynamik wird für alle vier Matrices beobachtet.

Für die Diffusion der Tracer nach der Reptationstheorie ist es lediglich notwendig, dass das umgebende Netzwerk langlebige Entanglements besitzt. Dies wird deutlich, wenn der gleiche Tracer $M = 390\,000$ g/mol in einem extrem hochmolekularen PS-Standard mit $P = 2\,000\,000$ g/mol bei der gleichen Konzentration $c = 100$ g/L gelöst wird. In dieser unvernetzten, halbverdünnten aber hochverschlaufenen Lösung beträgt der Diffusionskoeffizient $D = 0.38$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$. Der Diffusionskoeffizient, der in Abbildung 57 im Gel angestrebt wird, beträgt $D \approx 0.3$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$. Dies bedeutet, dass der Tracer in dem vernetzten System die gleiche Mobilität zeigt, wie in einer unvernetzten halbverdünnten Lösung, die aus sehr langen Matrixmolekülen besteht. Das temporäre Netzwerk der halbverdünnten Lösung besteht aus Verschlaufungen, die langlebig genug sind, um die Situation im Gel zu simulieren. Somit lassen sich die Gegebenheiten in Gelen durch Verwendung halbverdünnter Lösungen, bestehend aus sehr langkettigen Polymeren annähern. Dementsprechend kann auch in diesem Fall der halbverdünnten Lösung die Dynamik des Tracers als Reptationsverhalten beschrieben werden, und es gilt somit auch die $D \sim P^0$ - Abhängigkeit.

Zusammenfassung

Es konnte festgestellt werden, dass es für die Diffusion des Tracers im Gel unwichtig ist, aus welcher P(S-co-AMS)-Matrix das Gel hergestellt wurde, so lange der Funktionalisierungsgrad identisch ist. Letztendlich strebt der Diffusionskoeffizient einen für das jeweilige Netzwerk (bzw. jeweiligen Vernetzungsgrad) charakteristischen Wert an. Schlussendlich bedeutet dies, dass die Unabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Matrix-Molmasse als Voraussetzung für Reptation erfüllt scheint. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die Situation im Gel durch Verwendung extrem langkettiger, unfunktionalisierter PS in unvernetzter, halbverdünnter Lösung dargestellt werden kann. Dieses Verhalten wird auch bei der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten sein.

5.3.3 Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion während des Sol-Gel-Übergangs

Nach der Untersuchung des Einflusses der Molmassen von Tracer und Matrix soll nun die Konzentration als Parameter studiert werden. Vier verschiedene Tracer mit $M = 50\,000$, $123\,000$, $200\,000$ und $390\,000$ g/mol wurden in einer P(S-co-AMS) - Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol bei den Konzentrationen $c = 75, 100, 150$ und 200 g/L mittels FRAP während des Sol-Gel-Übergangs untersucht. Die Überlappungskonzentration der Matrix beträgt $c^* \approx 10$ g/L, somit liegen die verwendeten Konzentrationen in einem Bereich, der mindestens als halbverdünntes Regime angesehen werden kann. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration der Matrix ist in Abbildung 58 dargestellt.

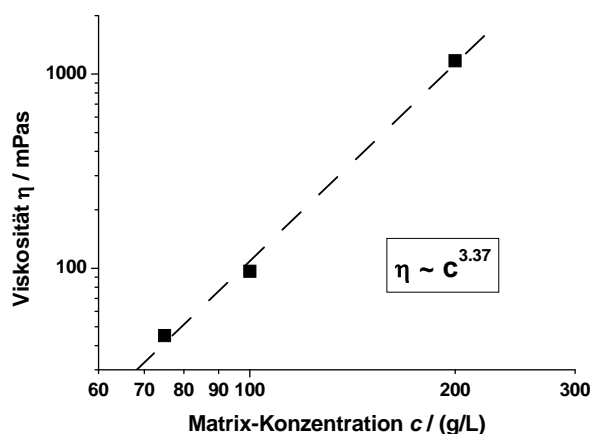


Abbildung 58 Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration der Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol bei $22 - 23^\circ\text{C}$, Schubspannung $\sigma = 1$ Pa.

Es ergibt sich eine Abhängigkeit von $\eta \sim c^{3.37}$. Nach LODGE wird in Polymersystemen, die oberhalb der Entanglement-Konzentration liegen, eine Abhängigkeit $\eta \sim (c M)^{3.4}$ erwartet.¹¹ RUBINSTEIN berechnet den Exponenten im athermischen Lösungsmittel zu 3.9 .^{13,170} Mit dem experimentell ermittelten Werten kann demnach die Aussage getroffen werden, dass es sich um verschlaufte Polymerlösungen handelt, worin Reptation beobachtbar sein sollte.

Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im Sol

Zunächst sollen die Diffusionseigenschaften der einzelnen Tracer in Lösung untersucht werden. Abbildung 59 stellt die Situation im Sol dar.

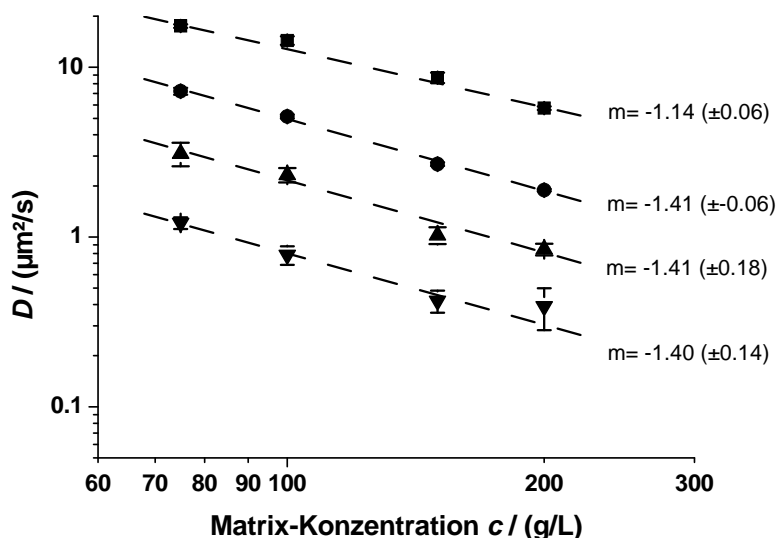


Abbildung 59 Diffusionskoeffizient verschiedener Tracer in Abhängigkeit von der Matrix-Konzentration ($P = 390\,000$ g/mol) vor der Vernetzung. Tracer: ■: $M = 50\,000$ g/mol, ●: $M = 123\,000$ g/mol, ▲: $M = 200\,000$ g/mol, ▼: $M = 390\,000$ g/mol.

Alle Tracer zeigen in der doppelt-logarithmischen Auftragung eine lineare Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der Matrix. Die Steigungen der drei längeren Sondenmoleküle sind vergleichbar. Lediglich der Tracer $M = 50\,000$ g/mol zeigt eine schwächere Konzentrationsabhängigkeit ($m = -1.14$). Dies könnte erneut ein Hinweis auf ein Polymer sein, dass einen zu niedrigen Polymerisationsgrad besitzt, um reptationsähnliches Verhalten zu zeigen. Im halbverdünnten Regime wird nach DE GENNES eine $D \sim c^{-1.75}$ - Abhängigkeit erwartet, wenn es sich um Reptation in einem guten Lösungsmittel handelt. Alle Proben zeigen im Sol allerdings größere Exponenten, gleichbedeutend mit schwächeren Konzentrationsabhängigkeiten. Dies ist dadurch erklärbar, dass das Verhältnis der Kettenlängen von Matrix zu Tracer noch zu klein ist ($P < 5M$!). Somit sind die gebildeten, temporären Netzwerkstrukturen zu kurzlebig, als dass Diffusionsprozesse allein nach dem Reptationsmechanismus erfolgen.

Neben der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann aus Abbildung 59 durch geeignete Auftragung auch die Molmassenabhängigkeit ermittelt werden. Dazu bedarf es zu den verschiedenen Konzentrationen einer Betrachtung in vertikaler Richtung. In Abbildung 60 sind diese grafisch dargestellt.

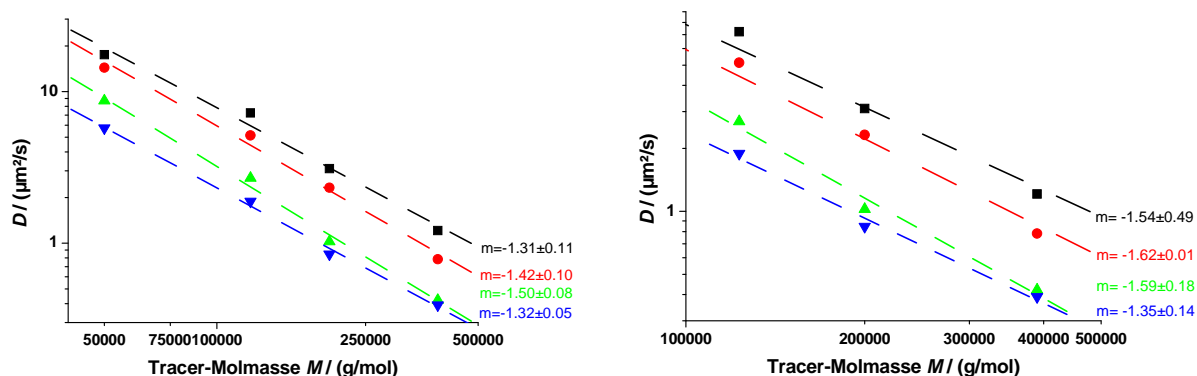


Abbildung 60 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Tracer-Molmasse bei verschiedenen Konzentrationen der P(S-co-AMS)-Matrix $P = 390\,000 \text{ g/mol}$. Konzentrationen: ■: $c = 75 \text{ g/L}$, ●: $c = 100 \text{ g/L}$, ▲: $c = 150 \text{ g/L}$, ▼: $c = 200 \text{ g/L}$. Links: dargestellt sind alle vier verwendeten Tracer; rechts: dargestellt sind die Tracer ohne $M = 50\,000 \text{ g/mol}$.

Zu sehen sind zwei Abbildungen: Auf der linken Seite werden alle Tracer miteinbezogen, während auf dem rechten Diagramm die Molmassenabhängigkeit ohne den fragwürdigen $M = 50\,000 \text{ g/mol}$ - Tracer zeigt. Dabei ist auffällig, dass die ermittelten Exponenten sich tatsächlich ändern, wenn lediglich die drei längsten Tracer betrachtet werden. Wird die kürzere Sonde mitberücksichtigt, so ergeben sich durchweg schwächere Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten von der Tracer-Molmasse.

Für den Fall der Reptation wird eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Tracer-Molmasse von $D \sim M^{-2}$ erwartet. Alle ermittelten Steigungen nehmen Werte zwischen $m = -1.31$ und $m = -1.62$ an. Auch diese Ergebnisse zeigen, dass die Matrix $P = 390\,000 \text{ g/mol}$ eine zu hohe Dynamik zeigt, um für die eingelagerten Tracer langlebige, topologische Hindernisse aufzubauen.

Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im Sol verglichen mit der Situation im vernetzten Zustand

Es konnte festgestellt werden, dass in der Matrix $P = 390\,000 \text{ g/mol}$ in dem untersuchten Konzentrationsbereich kein Reptationsverhalten der eingelagerten Tracer im Sol zu beobachten ist, da die Matrix-Ketten zu kurz sind und somit ihre Dynamik in der Lösung zu hoch ist. Dies sollte sich ändern, wenn die Matrix-Ketten vernetzt sind, das heißt, wenn durch die Photovernetzung der Gelzustand erreicht wird. Abbildung 61 vergleicht die Situation vor und nach der Vernetzungsreaktion.

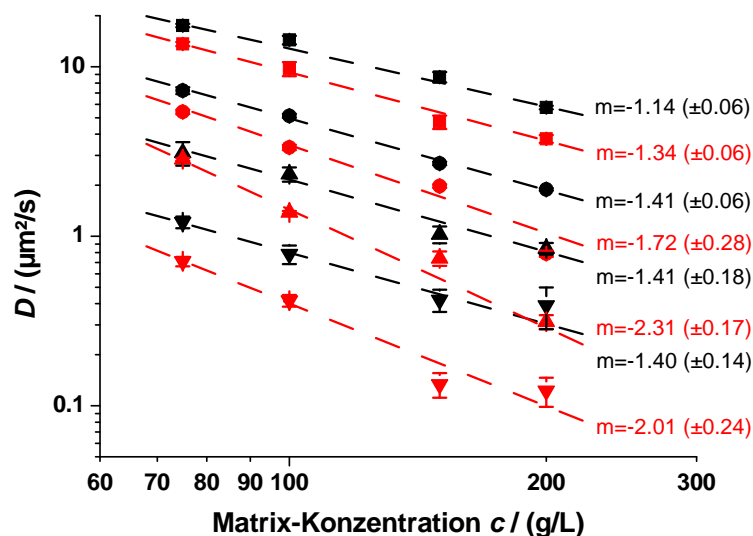


Abbildung 61 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der Matrix $P = 390\,000\text{ g/mol}$. Dargestellt ist der Vergleich der Situation im Sol (schwarz) und im Gel nach 24 Stunden Bestrahlung (rot). Eingelagerte Tracer: ■■: $M = 50\,000\text{ g/mol}$, ●●: $M = 123\,000\text{ g/mol}$, ▲▲: $M = 200\,000\text{ g/mol}$, ▼▼: $M = 390\,000\text{ g/mol}$.

Das Diagramm stellt das diffusive Verhalten der eingelagerten Tracer im Sol (schwarze Datenpunkte) und im Gel nach 24 Stunden Bestrahlung (rote Datenpunkte) dar. Auffällig ist, dass sich die Konzentrationsabhängigkeit von D für die Tracer $M = 123\,000\text{ g/mol}$, $M = 200\,000\text{ g/mol}$ und $M = 390\,000\text{ g/mol}$ signifikant ändert, während diejenige des $50\,000\text{ g/mol}$ -Tracers kaum eine Änderung erfährt.

Von den drei Sonden 123k, 200k und 390k zeigt der 123k-Tracer die kleinste Veränderung der c -Abhängigkeit während des Sol-Gel-Übergangs. Dies hängt damit zusammen, dass sich für diesen Tracer die Änderung der Matrixstruktur aufgrund der Vernetzung am wenigsten stark bemerkbar macht. Dahingegen erfährt der Tracer mit $M = 390\,000\text{ g/mol}$ eine erhebliche Änderung in der Konzentrationsabhängigkeit. Im Sol liegt bei dieser Sonde die besondere Situation $M = P$ vor, und die Dynamik der Matrix entspricht derjenigen des Tracers. Die Vernetzung führt dazu, dass die Matrix-Molmasse viel größer (P strebt gegen unendlich) als die Tracer-Molmasse wird ($P > M$) und die gebildeten Entanglements ein permanentes Netzwerk ausbilden. Dies drückt sich in der zum Sol veränderten c -Abhängigkeit aus, weil die Mobilität der eingelagerten Tracer sinkt. Ähnliches kann auch für den 200k-Tracer festgestellt werden.

Die Analyse der Exponenten ergibt für den 50k-Tracer eine Änderung von $m_{\text{Sol}} = -1.14$ zu $m_{\text{Gel}} = -1.34$, was auf wenig Veränderung beim Sol-Gel-Übergang schließen lässt. Die anderen Sonden zeigen dafür signifikante Änderungen. So ergibt sich für den 123k Tracer ein $m_{\text{Gel}} = -1.72$, für 200k-Tracer ein $m_{\text{Gel}} = -2.31$ und für die 390k-Sonde $m_{\text{Gel}} = -2.01$. Die Reptation sagt für eine halbverdünnte Lösung in einem guten Lösungsmittel $D \sim c^{-1.75}$ voraus. Dies wird für den 123k-Tracer bestätigt und die beiden längeren Sondenmoleküle zeigen

stärkere Abhängigkeiten von der Konzentration der Matrix, wenn jeweils die Unsicherheiten der Datenanpassung außer Acht gelassen werden. Letztendlich liegen die Steigungen der Tracer mit den Molmassen $M = 123\,000$, $200\,000$ und $390\,000$ g/mol unter Beachtung der Fehlerbereiche in einer vergleichbaren Größe. Insgesamt lassen sich die ermittelten Steigungen als eine etwas stärkere Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Matrix-Konzentration deuten als von der Reptationstheorie vorausgesagt.

Auch im vernetzten Zustand kann eine Betrachtung der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Molmasse der Tracer durchgeführt werden. Es ergibt sich folgende Darstellung (Abbildung 62).

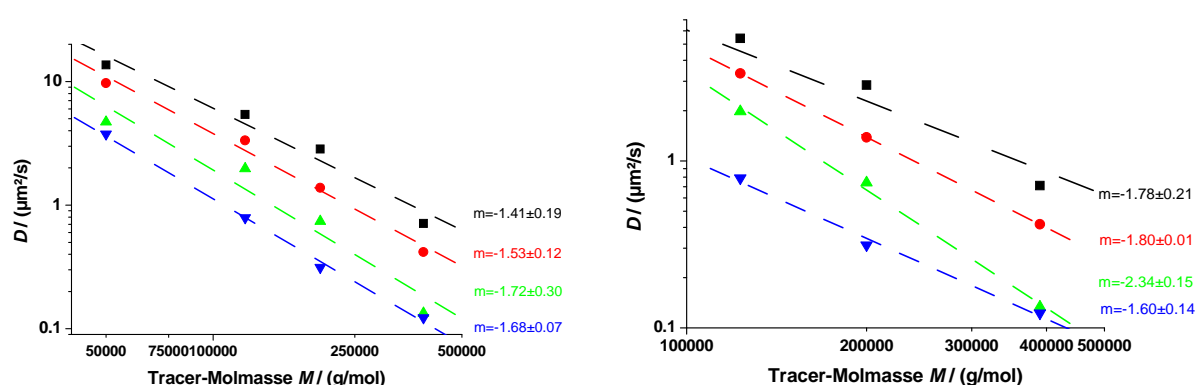


Abbildung 62 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Tracer-Molmasse im vernetzten Zustand bei verschiedenen Konzentrationen der anfänglichen P(S-co-AMS)-Matrix $P = 390\,000$ g/mol. Konzentrationen: ■: $c = 75$ g/L, ●: $c = 100$ g/L, ▲: $c = 150$ g/L, ▼: $c = 200$ g/L. Links: dargestellt sind alle vier verwendeten Tracer; rechts: dargestellt sind die Tracer ohne $M = 50\,000$ g/mol.

Nach der Vernetzung sollten die gebildeten, permanenten Netzknoten zu einer $D \sim M^{-2}$ -Abhängigkeit führen. Auf dem linken Diagramm in Abbildung 62 erkennt man schwächere Abhängigkeiten. Der Exponent variiert zwischen $m = -1.41$ und -1.72 und zeigt somit Abweichungen vom erwarteten Wert $m = -2$. Wird der fragwürdige 50k-Tracer nicht mitberücksichtigt, ergibt sich, wie im rechten Teil der Abbildung 62 erkennbar, jeweils eine stärkere Molmassenabhängigkeit für die verschiedenen Konzentrationen. Die Exponenten variieren dabei von $m = -1.60$ bis $m = -2.34$. Die größere Streuung der Daten für die Steigungen in der doppelt-logarithmischen Auftragung liegen darin begründet, dass nur drei Datenpunkte für die Analyse vorhanden waren. Auf jeden Fall führt eine Vernetzung der P(S-co-AMS)-Matrix zu einer stärkeren Molmassenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten als dies der Fall im Sol-Zustand gewesen ist.

Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im vernetzten Zustand verglichen mit der Situation einer hochverschlauferten, halbverdünnten Lösung

Es wurde in Kapitel 5.3.2 festgestellt, dass die Situation im Gel angenähert werden kann, indem man ein hochmolekulares PS-Standard-Polymer bei einer Konzentration löst, die weit über seiner Überlappungskonzentration liegt. Es bildet sich eine hochverschlaufte Lösung, in der durch die Entanglements langlebige, temporäre Netzwerke gebildet werden. Im Folgenden soll das diffusive Verhalten der unterschiedlichen Tracer im Gel mit der Situation der gleichen Tracer in Lösung verglichen werden, in denen unfunktionalisiertes PS mit der Molmasse $P = 2\,000\,000\text{ g/mol}$ als Matrix dient. In Abbildung 63 sind die dazugehörigen Diffusionskoeffizienten und ihre Konzentrationsabhängigkeit dargestellt.

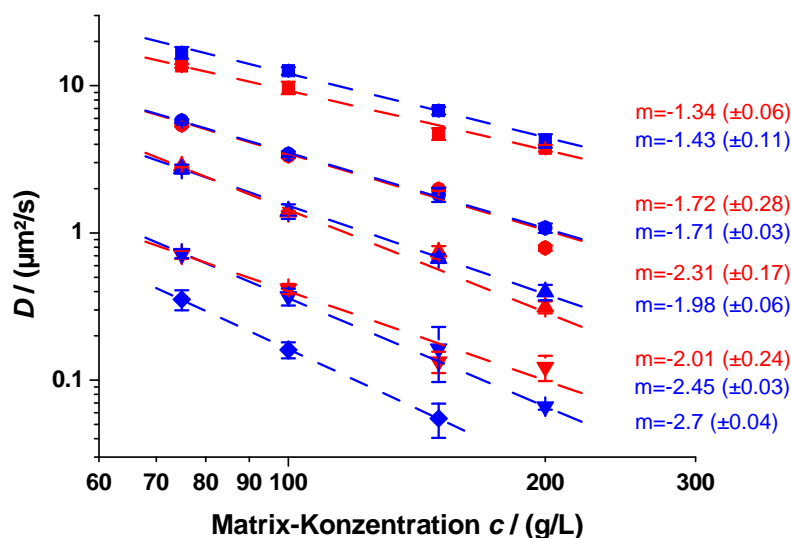


Abbildung 63 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Matrix-Konzentration. Dargestellt ist der Vergleich der Situation im Gel nach 24 Stunden Bestrahlung (rot) und in Lösung mit dem Matrixpolymer $P = 2\,000\,000\text{ g/mol}$ (blau). Eingelagerte Tracer: \blacksquare \blacksquare : $M = 50\,000\text{ g/mol}$, \bullet \bullet : $M = 123\,000\text{ g/mol}$, \blacktriangle \blacktriangle : $M = 200\,000\text{ g/mol}$, \blacktriangledown \blacktriangledown : $390\,000\text{ g/mol}$. Zusätzlich gezeigt ist der Tracer \blacklozenge : $M = 900\,000\text{ g/mol}$ in unvernetzter Lösung (Konzentration $c = 200\text{ g/L}$ der 2000k-Matrix in Verbindung mit 900k-Tracer war nicht messbar.).

Sehr auffällig ist die große Ähnlichkeit des diffusiven Verhaltens der Tracer in der vernetzten Matrix und in der unvernetzten Lösung mit dem 2000k PS-Standard als Matrix. Der 123k-Tracer zeigt das nach DE GENNES erwartete $D \sim c^{-1.75}$ - Verhalten mit einer geringen Unsicherheit bei der Datenanpassung. Die beiden längeren Tracer besitzen deutlich stärkere Konzentrationsabhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten. Dagegen fällt auch bei diesen Untersuchungen auf, dass der kürzeste Tracer $M = 50\,000\text{ g/mol}$ ein deutlich anderes Verhalten zeigt. Zusätzlich sind in Abbildung 63 die Diffusionskoeffizienten für einen Tracer mit $M = 900\,000\text{ g/mol}$ eingelagert in eine Lösung der Matrix $P = 2\,000\,000\text{ g/mol}$ bei den Konzentrationen $c = 75, 100$ und 150 g/L

gezeigt. Diese polymere Sonde zeigt ebenso eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit als nach der Reptationstheorie in halbverdünnter Lösung erwartet wird.

Auch bei der Untersuchung der Diffusion in der hochverschauften aber unvernetzten Matrixlösung soll eine Analyse der Abhängigkeit von der Tracer-Molmasse durchgeführt werden. Es ergeben sich folgende Darstellungen, die in Abbildung 64 zu sehen sind.

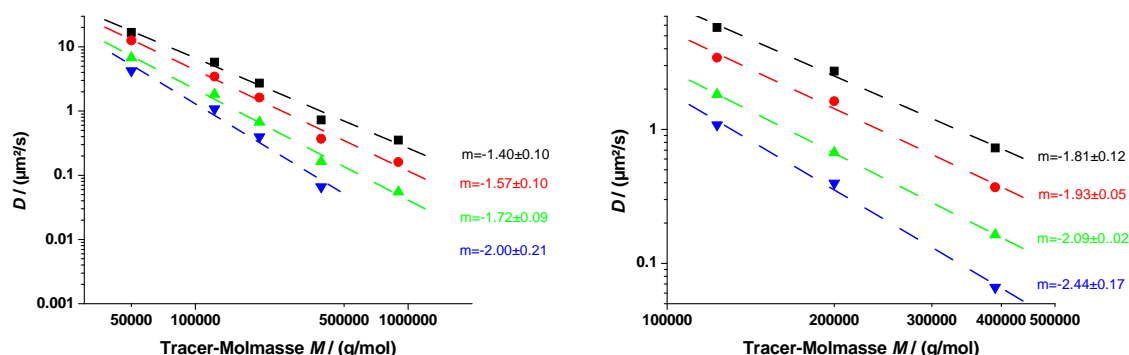


Abbildung 64 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Tracer-Molmasse in einer Polymerlösung der unvernetzten Matrix $P = 2\,000\,000 \text{ g/mol}$. Konzentrationen: ■: $c = 75 \text{ g/L}$, ●: $c = 100 \text{ g/L}$, ▲: $c = 150 \text{ g/L}$, ▼: $c = 200 \text{ g/L}$. Links: dargestellt sind alle vier verwendeten Tracer und zusätzlich für die drei unteren Konzentrationen ein Tracer mit $M = 900\,000 \text{ g/mol}$; rechts: dargestellt sind die Tracer ohne $M = 50\,000 \text{ g/mol}$ und $M = 900\,000 \text{ g/mol}$.

Auf dem linken Diagramm in Abbildung 64 sind alle untersuchten Tracer bei den entsprechenden Konzentrationen dargestellt. Je höher die Konzentration gewählt wird, desto eher wird die M^{-2} -Abhängigkeit gefunden. Auf der rechten Seite sind dagegen nur die Tracer 123k, 200k und 390k dargestellt. Die Exponenten nehmen Werte zwischen $m = -1.81$ und -2.44 an. Für die Konzentrationen $c = 75, 100$ und 150 g/L kann die Vorhersage der Reptationstheorie bestätigt werden. Lediglich für die höchste Konzentration ist die Abweichung von $m = -2$ etwas größer.

Zusammenfassung der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit

Es lässt sich festhalten, dass für die Diffusion der Tracer in vernetzter Matrix und in der unvernetzten Lösung, bestehend aus dem langkettigen PS $P = 2\,000\,000 \text{ g/mol}$, die nach der Reptationstheorie erwartete $D \sim c^{-1.75}$ -Abhängigkeit nur für einen Tracer (123k) gefunden wurde. Die längeren Tracerpolymere zeigen deutlich stärkere Konzentrationsabhängigkeiten. Diese Problematik wird im nächsten Kapitel eingehend erörtert. Weiterhin zeigt sich, dass die Diffusion in der unvernetzten P(S-co-AMS)-Matrix $P = 390\,000 \text{ g/mol}$ wie erwartet nicht nach der Reptationstheorie beschreibbar ist. Zusätzlich wurde die Tracer-Molmassenabhängigkeit untersucht. Sie bestätigt die Reptationstheorie für den vernetzten Zustand und für die aus der langkettigen Matrix bestehende Polymerlösung. Jedoch zeigen sich schwächere Abhängigkeiten im Sol-Zustand der 390k-Matrix.

Auffällig ist, dass jeweils der kürzeste hier verwendete Tracer $M = 50\,000$ g/mol ein deutlich anderes Verhalten als die anderen Sondenmoleküle zeigt. Es liegt der Schluss nahe, dass diese Sonde für die Fragestellung, inwieweit die Reptationstheorie auf den Bereich der verschlauften Polymerlösung und Gele anwendbar ist, als ungeeignet betrachtet werden kann.

5.3.4 Erklärungen für Abweichungen von der Reptationstheorie mittels der marginalen-Lösungsmittel-Theorie

Bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion der eingelagerten Tracer 123k, 200k, 390k und 900k in Kapitel 5.3.3 ergaben sich die in Tabelle 12 aufgelisteten Ergebnisse.

Tabelle 12 Auflistung der experimentell ermittelten Exponenten für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

Tracer- molmasse M / g/mol	$D \sim c^x$ x für das vernetzte System	$D \sim c^x$ x für die 2000k- Lösung, unvernetzt
123 000	-1.72	-1.71
200 000	-2.31	-1.98
390 000	-2.01	-2.45
900 000 (STD)	---	-2.70

Es fällt auf, dass lediglich der Tracer $M = 123\,000$ g/mol die nach der Reptationstheorie vorausgesagte Abhängigkeit $D \sim c^{-1.75}$ für die halbverdünnte Lösung erfüllt, wenn die Unsicherheiten der Datenanpassung außer Acht gelassen werden. Die anderen Ergebnisse zeigen eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Matrix-Konzentration. Zusammenhängen kann dies mit der Güte des Lösungsbereichs. Nach SCHAEFER et al. schließt sich direkt an das halbverdünnte, gute Lösungsregime das halbverdünnte, marginale Regime an, in dem nach Gleichung (38) andere Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration erwartet werden. Zur Überprüfung, ob die marginale Lösungsmittel-Theorie auf die hier verwendeten Systeme anwendbar ist, muss zunächst geklärt werden, in welchem Lösungsregime die Messungen durchgeführt wurden.

Nach SCHAEFER gilt für den Übergang vom halbverdünnten, guten Bereich zum halbverdünnten, marginalen Regime folgender Zusammenhang:

$$\phi^* = \frac{3}{4\pi} \frac{(1-2\chi)}{s^3} \quad (81)$$

dabei bezeichnet s die Steifigkeit des Polymers und χ ist der FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter. Und für den Überlappungsvolumenbruch ϕ^* gilt für eine hochgequollene Kette im guten Lösungsmittel:

$$\phi^* = \frac{3}{4\pi} N^{-4/5} s^{-3/5} (1 - 2\chi)^{-3/5} \quad (82)$$

Dabei gilt für den Polymerisationsgrad N nach SCHAEFER:

$$N = \frac{M_p}{s M_m} \quad (83)$$

mit M_p der Molmasse des Polymers, M_m der Molmasse einer Monomereinheit und s dem Steifigkeitsparameter, der die Anzahl an Bindungen einer Persistenzlängeneinheit angibt.

Die Überlappungskonzentration für die Matrix $P = 390\,000$ g/mol berechnet sich mit Gleichung (82) zu $c^* = 1$ g/L. Nach Gleichung (19) ergibt sich ein Wert von $c^* = 10$ g/L und entspricht damit auch eher der experimentell ermittelten Überlappungskonzentration. Diese Diskrepanz zeigt, dass die nach der Theorie von SCHAEFER ermittelten Werte und Verhältnisse nur als grobe Abschätzung angenommen werden dürfen. Die verschiedenen Lösungsregime lassen sich durch die in Abbildung 65 gezeigte Darstellung abgrenzen.

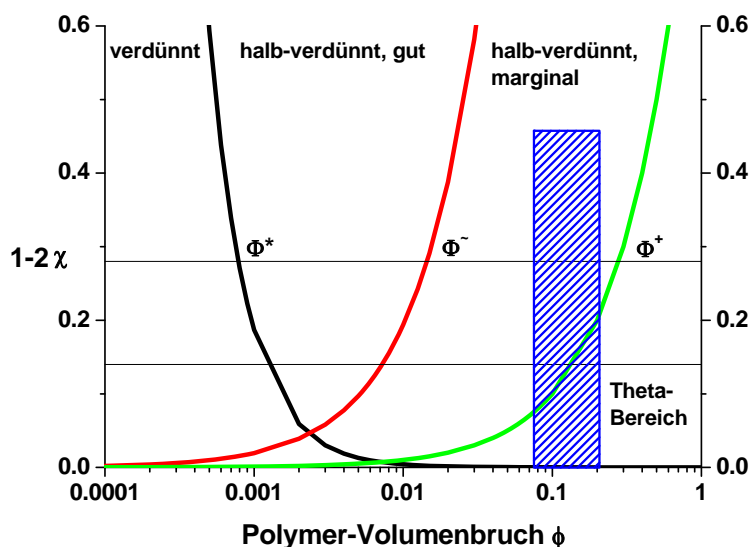


Abbildung 65 Diagramm zur Ermittlung der verschiedenen Lösungsbereiche für die Matrix $P = 390\,000$ g/mol bei den verwendeten Konzentrationen (schraffierter Bereich) mit $s = 1.67$.¹⁴

Zu erkennen sind die verschiedenen Kurvenverläufe, die die unterschiedlichen Regime voneinander abgrenzen. Aufgetragen ist $(1-2\chi) = \upsilon b^3$ gegen den Polymer-Volumenbruch der Lösung. Dabei ist b^3 das Volumen einer Monomereinheit und υ ist der Parameter für das ausgeschlossene Volumen. Die schwarze Linie grenzt den verdünnten Bereich gegenüber der halbverdünnten guten Lösung ab. Die rote Kurve ist der von SCHAEFER eingeführte Übergang von der halbverdünnten, guten Lösung hin zur halbverdünnten, marginalen Lösung. Schließlich bezeichnet die grüne Kurve die Grenze zum Theta-Bereich. Der schraffierte blaue Kasten überstreicht den Konzentrationsbereich, der bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit verwendet wurde. Die eingezeichneten horizontalen Linien begrenzen den Abschnitt, welcher für das System PS-Toluol gültig ist. Der Wechselwirkungsparameter beträgt für dieses System $\chi = 0.36 - 0.43$.^{14,171} Man erkennt deutlich, dass der in dieser Arbeit untersuchte Konzentrationsbereich sehr nahe am und teilweise auch im Theta-Bereich liegt. Das halbverdünnte, gute Lösungsregime wird bei dieser Betrachtung überhaupt nicht überstrichen. Der untersuchte Konzentrationsbereich liegt demnach im halbverdünnten, marginalen Regime. Diese Behauptung kann auch durch Lichtstremessungen bestätigt werden. Bei der Messung der Korrelationslängen der Matrix im Sol mittels dynamischer Lichtstreuung ergab sich die in Abbildung 66 dargestellte Abhängigkeit von der Matrix-Konzentration.

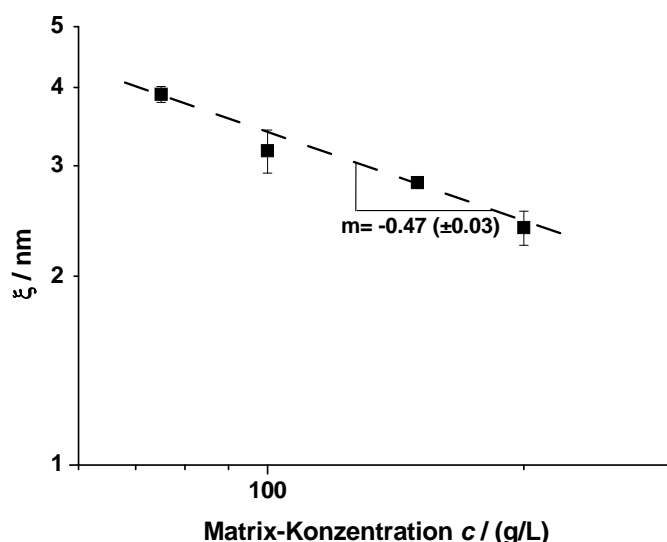


Abbildung 66 Abhängigkeit der hydrodynamischen Korrelationslänge (gemessen mit DLS) von der Matrix-Konzentration im Sol für PS-Standard $P = 390\,000$ g/mol.

Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt in doppelt-logarithmischer Auftragung $m = -0.47$. Dies entspricht in etwa der im marginalen Bereich zu erwartenden Abhängigkeit $\xi \sim c^{-0.5}$ (siehe Kapitel 2.2.1.1).

Es liegt deshalb nahe zu sagen, dass die $D \sim c^{-1.75}$ - Abhängigkeit nicht erwartet werden sollte, da diese nur für den halbverdünnten, guten Lösungsbereich Gültigkeit besitzt. Vielmehr sollten die Ergebnisse Exponenten nach Gleichung (38) zeigen, nämlich $m = -2.5$ bis -2.75 . Die experimentell ermittelten und in Tabelle 12 aufgelisteten Exponenten lassen den Schluss zu, dass sich der untersuchte Konzentrationsbereich im halbverdünnten, marginalen Regime befindet, auch wenn unter dieser Betrachtungsweise der 123k-Tracer zu geringe Konzentrationsabhängigkeiten zeigt. Insgesamt scheint die Erweiterung des halbverdünnten Bereichs in ein gutes und ein marginales Regime sinnvoll zu sein.

5.3.5 Zusammenfassung: Dynamik linearer Tracer

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Ergebnisse der Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten von der Tracer-Molmasse, der Matrix-Molmasse und der Matrix-Konzentration unter bestimmten Voraussetzungen gut mit der Reptationstheorie in Einklang stehen.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Tracer-Molmasse konnte die Voraussage der Reptationstheorie für den Fall des Gels bestätigt werden. Dabei wurde zusätzlich beobachtet, inwieweit das anfängliche Verhältnis von Tracer-Kettenlänge zu Matrix-Kettenlänge die Änderung der Dynamik während der Photovernetzung beeinflusst. Diese unterschiedlichen Ausgangsbedingungen waren der Grund für das abweichende Verhalten der Tracerdiffusion im Sol, während im Gel ein eindeutiges Verhalten nach einem Skalengesetz gefunden wurde. Der Einfluss der Matrixpolymere während der Gelierung wurde ebenso untersucht. Dabei konnte experimentell der Übergang vom „Constraint Release“-Bereich hin zum molmassen-unabhängigen Reptationsbereich gezeigt werden. Wieder spielte im Besonderen das Verhältnis von Matrix zu Tracer die entscheidende Rolle für die Änderung des diffusiven Verhaltens der eingelagerten Tracer während der Gelierung. Letztendlich konnte auch bei diesen Untersuchungen die Vorhersage der Reptation als bestätigt angesehen werden. Schließlich führten die Studien der Konzentrationsvariation der Matrix zu der Feststellung, dass sich das Verhalten im untersuchten Bereich von $c = 75 - 200$ g/L nicht einfach durch das Modell der halbverdünnten Lösung beschreiben lässt. Vielmehr ergeben sich im vernetzten Zustand Abhängigkeiten von der Konzentration, die das nach SCHAEFER entwickelte Modell der halbverdünnten, marginalen Lösung stützen. Es scheint demnach sinnvoll, den Bereich der halbverdünnten Lösung in einen halbverdünnten, guten und einen halbverdünnten, marginalen Bereich aufzuteilen. Mit dieser Erweiterung scheint sich auch für die Konzentrationsabhängigkeit im Gel die Idee der Reptation zu bestätigen. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass sich die

Situation im Gel sehr gut annähern lässt, wenn die Tracer in eine hochverschlaufte, unvernetzte Polymerlösung mit dem Matrixpolymer $P = 2\,000\,000$ g/mol (PS-Standard) eingelagert werden. Dies vereinfacht zukünftige Untersuchungen zur Dynamik, da somit lange Bestrahlungszeiten entfallen können.

5.4 FRAP-Messungen an Polymersystemen während des Sol-Gel-Übergangs - Dynamik sternförmiger Tracer

Wird die Reptationstheorie als gültiges Diffusionsmodell angenommen, so sollte die Architektur der Polymere deren Dynamik erheblich beeinflussen. Während lineare Ketten durch ein Polymernetzwerk „reptieren“ können, müssen ringförmige, sphärische oder sternförmige Makromoleküle andere Transportmechanismen in diesen Systemen zeigen. Somit stellt die Analyse der Dynamik nicht-linearer Tracer eine gute Methode dar, die Ideen der Reptation zu bestätigen bzw. zu widerlegen. Von besonderem Interesse ist dabei die Änderung der Sondenmobilität beim Übergang von linearen Polymerketten über verzweigte Makromoleküle bis hin zu kugelförmigen Molekülen. Einen besonderen Vertreter der verzweigten Ketten stellen die sternförmigen Polymere dar. Im Idealfall besitzen sie gleich lange Arme und durch Erhöhung der Armanzahl kann die Form von sphärischen Molekülarchitekturen immer weiter angenähert werden. Die Verwendung von verzweigten Polymeren und die Untersuchung ihrer Dynamik in Polymernetzwerken und verschlauften Polymerlösungen stellen somit einen kritischen Test der Reptationsidee dar. Im Folgenden werden die Untersuchungen der Diffusion von sechsarmigen Polymersternen während des Sol-Gel-Übergangs gezeigt. Diese werden direkt mit entsprechenden linearen Tracern verglichen. Tabelle 13 zeigt charakteristische Parameter für sternförmige und lineare Polymere in verdünnter Lösung.

Tabelle 13 Charakteristische Parameter (a) sternförmiger und (b) linearer Tracer in verdünnter Lösung.

a)

Parameter	A2	A4	A6
M_w (GPC-Polystyrol-Kalibrierung) / g/mol	165 000	206 000	280 000
M_w (SLS) / g/mol	215 500	234 000	423 000
R_g (SLS) / nm	13.0	15.0	22.5
D (FRAP) / $\mu\text{m}^2/\text{s}$	45.3	34.7	28.4
R_{hydr} (FRAP) / nm	8.0	10.5	12.8
R_{hydr} (DLS) / nm	11.9	12.7	17.0

b)

Parameter	123k	200k	390k
M_w (Herstellerangaben) / g/mol	123 000	200 000	390 000
R_g (berechnet) / nm	12.5	16.8	24.9
D (FRAP) / $\mu\text{m}^2/\text{s}$	48.3	34.5	26.2
R_{hydr} (FRAP) / nm	7.5	10.5	13.9
R_{hydr} (DLS) / nm	9.4	13.4	15.5

Deutlich erkennt man, dass die 6-Arm-Sterne in verdünnter Lösung keine großen Unterschiede zu den linearen Sonden gleicher Gesamtmolmasse zeigen. Sie zeigen vergleichbares hydrodynamisches Verhalten, so lange sie frei in verdünnter Lösung diffundieren. Grund dafür ist die Tatsache, dass sowohl lineare als auch sternförmige Polymere als sphärische Strukturen in verdünnter Lösung betrachtet werden können. In Polymerschmelzen allerdings findet man $D_{\text{lin}} \gg D_{\text{stern}}$, wenn sowohl Sterne als auch lineare Ketten hochverschlaucht vorliegen.¹¹ In verdünnter Lösung dominieren hydrodynamische Wechselwirkungen, während in der Schmelze die topologischen Behinderungen Grund für die unterschiedlichen Dynamiken sind. Die hier verwendeten halbverdünnten Polymersysteme liegen im Übergangsbereich, so dass beide Wechselwirkungseinflüsse zu erwarten sind. Dementsprechend wird eine Mobilitätsänderung im Vergleich zur verdünnten Lösung der verschiedenen Tracerstrukturen erwartet, wenn auch nicht in dem Maße, wie es für Schmelzen womöglich zu beobachten wäre.

5.4.1 Molmassenabhängigkeit der Diffusion sternförmiger und linearer Polymere im Sol und Gel

Es wurden jeweils die sternförmigen und linearen Tracer in einer P(S-co-AMS)-Matrix $P = 390\,000$ g/mol (Funktionalisierungsgrad 0.43 mol-%, bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) mittels FRAP vor und nach der Photovernetzung untersucht. Die Dynamik kann auf Grundlage der Gesamtmolmasse oder der jeweiligen Armmolmasse verglichen werden. Dabei werden die linearen Tracer als Zwei-Arm-Sterne behandelt. Der Wert $2M_{\text{arm}}$ entspricht der Molmasse der Molekülspanne und ist ein Maß für die räumliche Ausdehnung von Sternen unabhängig von ihrer Funktionalität f (Anzahl an Armen).

Vergleich bei gleicher Gesamtmolmasse

Betrachtet man die Molmasse des gesamten Tracers für Sterne und lineare Ketten, so ergibt sich die in Abbildung 67 gezeigte Darstellung für die Diffusionskoeffizienten im Sol und im Gel. Anzumerken ist, dass es sich bei der jeweiligen Molmasse der Sterne um die Molmassen handelt, die mittels SLS bestimmt wurden (vergl. Tabelle 13).

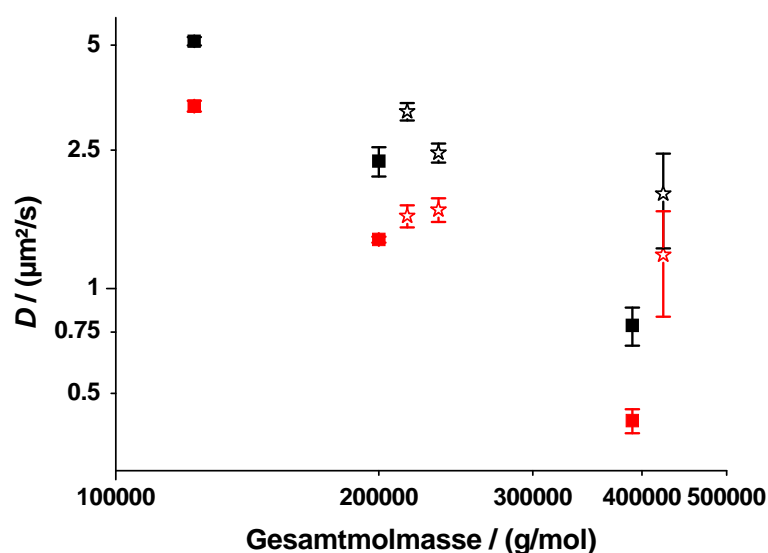


Abbildung 67 Diffusionskoeffizienten der Sterne A2, A4 und A6 (Sternsymbole) sowie der linearen Tracer 123k, 200k und 390k (Quadrate) in Abhängigkeit von der Gesamtmolmasse im Sol (schwarze Symbole) und im Gel (rote Symbole) in P(S-co-AMS) $P = 390\,000\text{ g/mol}$ bei $c = 100\text{ g/L}$ Matrix-Konzentration.

Zunächst ist zu erkennen, dass bei steigender Gesamtmolmasse die Mobilität der Tracer im Sol und Gel sinkt. Desweiteren führt die Vernetzung zu jeweils geringeren Diffusionskoeffizienten. Jedoch ist die Mobilität der Sterne in allen Fällen höher als diejenige der entsprechenden Ketten. Grund dafür ist die Tatsache, dass die linearen Tracer schon bei niedrigeren Konzentrationen mit der Matrix verschlaufen, als dies die Sterne tun. Die entscheidende Größe bei der Diffusion für Polymersterne ist die Anzahl an Verhakungen pro Arm (vergl. Kapitel 2.2.4). Bei gleicher Gesamtmolmasse bilden sich für die Sterne weniger Verhakungen pro Arm aus als dies der Fall für die linearen Sonden (mit $f = 2$) ist. Dies führt zu höheren Diffusionskoeffizienten für die Polymersterne sowohl im Sol als auch im Gel. Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit der Molmasse des gesamten Moleküls ist für die linearen Sonden drastischer als für die sternförmigen Polymere, weil eine Erhöhung der Molmasse dazu führt, dass die Anzahl an Verhakungen pro Arm im Fall der linearen Tracer stärker zunimmt als für die sternförmigen Tracer. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Sternarme zu wenige Verhakungen ausbilden, da die Arme relativ kurz sind. Eine Erhöhung der Matrix-Konzentration würde zu

einer höheren Anzahl an ausgebildeten Verschlaufungen führen und auch die Sterne sollten dementsprechend ihre Mobilität verringern.

Vergleich bei gleicher Armmolmasse

Die Situation sollte sich ändern, wenn die Armmolmasse als Grundlage genommen wird. Die Sterne besitzen sechs Arme, die linearen Polymere werden als Zwei-Arm-Sterne angesehen. Dementsprechend sollte eine höhere Anzahl an Armen bei gleicher Armmolmasse zu einer geringeren Mobilität führen. Diese Erwartungen werden so wieder gefunden. In Abbildung 68 sind die Ergebnisse der FRAP-Messungen dargestellt.

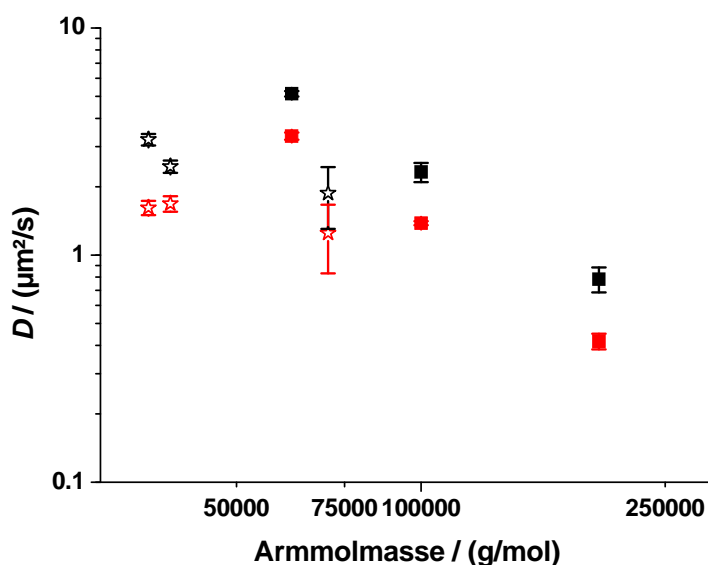


Abbildung 68 Diffusionskoeffizienten der Sterne A2, A4 und A6 (Sternsymbole) sowie der linearen Tracer 123k, 200k und 390k (Quadrate) in Abhängigkeit von der Armmolmasse im Sol (schwarze Symbole) und im Gel (rote Symbole) in P(S-co-AMS) $P = 390\,000$ g/mol bei $c = 100$ g/L Matrix-Konzentration.

Leider ist nur ein direkter Vergleich für die Armmolmasse $M_{\text{arm}} \approx 60\,000 - 70\,000$ g/mol möglich. Deutlich erkennt man die geringere Mobilität des Sterns A6 aufgrund der dreifachen Anzahl an Armen. Diese Aussage gilt wiederum für die Lösung und den Gel-Zustand.

Vergleich der Dynamik mit 2000k-Lösung

Bei der Untersuchung der Dynamik linearer Tracer konnte festgestellt werden, dass sich die Situation im Gel dadurch annähern lässt, dass eine halbverdünnte, hochverschlaufte Lösung aus dem PS-Standard mit $P = 2\,000\,000$ g/mol verwendet wird. Auch für die Diffusion der Sterne sollte dies zutreffen. In Abbildung 69 sind die Diffusionskoeffizienten vor und nach der Vernetzung sowie diejenigen der halbverdünnten, unvernetzten 2000k-Lösung bei $c = 100$ g/L gezeigt.

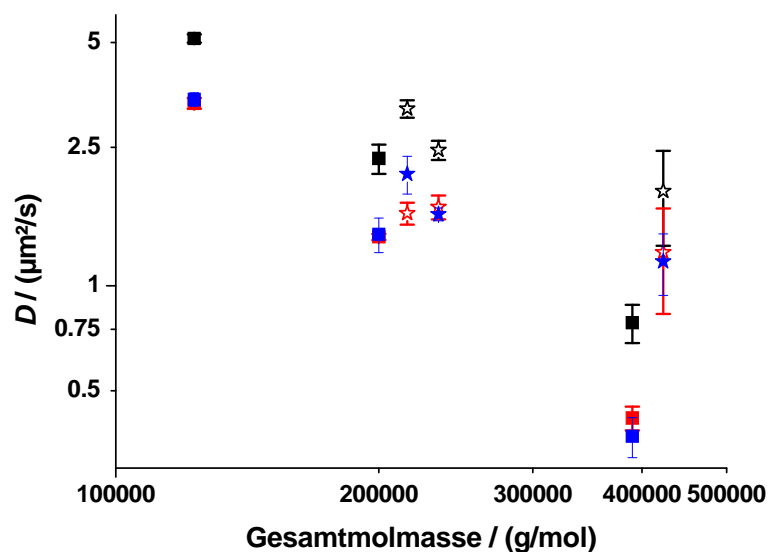


Abbildung 69 Diffusionskoeffizienten der Sterne A2, A4 und A6 (Sternsymbole) sowie der linearen Tracer 123k, 200k und 390k (Quadrate) in Abhängigkeit von der Molmasse im Sol (schwarze Symbole) und im Gel (rote Symbole) in P(S-co-AMS) $P = 390\,000$ g/mol bei $c = 100$ g/L Matrix-Konzentration. Die blauen Symbole zeigen das diffusive Verhalten in einer halbverdünnten Lösung aus PS-Standard $P = 2\,000\,000$ g/mol bei $c = 100$ g/L.

Die Werte im Gel und in der 2000k-Lösung zeigen nahezu identisches diffusives Verhalten für die Sterne als auch, wie zuvor schon diskutiert, für die linearen Tracer. Diese Untersuchung bestätigt die Annahme, dass eine 2000k-Lösung sehr langlebige Entanglements ausbildet und für die eingelagerten Tracer ein temporäres Netzwerk mit topologischen Behinderungen aufbauen kann, wodurch die Diffusion der Tracer verlangsamt wird. Bei den gebildeten Gelen handelt es sich um vernetzte Systeme für beide Arten von Sonden, so dass eine Basis für den Vergleich der Dynamiken geschaffen ist. Wie erwartet findet man bei der Betrachtung der Gesamtmolmasse für die Sterne höhere Diffusionskoeffizienten. Sogar im Gel-Zustand liegt die Dynamik des Sterns A6 über derjenigen des linearen Tracers 390k im Sol. Dies spiegelt den enormen Beitrag der Verhakungen auf die Kette bzw. die Arme für den Diffusionskoeffizienten wider. Tracer mit verschiedener Molekülarchitektur, die in verdünnter Lösung sehr ähnliches Verhalten zeigen, werden in Netzwerken und hochverschlaufenen Lösungen unterschiedlich in ihrer Bewegung behindert.

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Dynamik von Polymersternen und linearen Ketten zeigt, dass die Probenarchitektur ein wesentliches Kriterium für die Mobilität der entsprechenden Spezies ist. Sterne diffundieren in den hier verwendeten halbverdünnten Lösungen und Gelen stets schneller als Polymerketten mit gleicher Gesamtmolmasse. Vergleicht man allerdings die Dynamik bei gleicher Armmolmasse, ergeben sich für die Sterne niedrigere

Diffusionskoeffizienten aufgrund der höheren Anzahl an Armen. Problematisch erscheint die Tatsache, dass es sich bei den betrachteten Systemen jeweils um Übergangsbereiche handelt. Das heißt, die sternförmigen Tracer sind aufgrund des geringen Polymerisationsgrades ihrer Arme wenig oder kaum mit der Matrix verschlauft.

5.4.2 Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion sternförmiger und linearer Polymere im Sol und Gel

Neben der Abhängigkeit der Molmasse der Tracer soll auch für die sternförmigen Polymere eine Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit durchgeführt werden. Der Tracer A4 wurde bei den Matrix-Konzentrationen $c = 75 - 200$ g/L in der P(S-co-AMS)-Matrix $P = 390\,000$ g/mol untersucht. Die Abbildung 70 zeigt die Ergebnisse der FRAP-Messungen vor und nach der Photovernetzung sowie in der 2000k-Lösung.

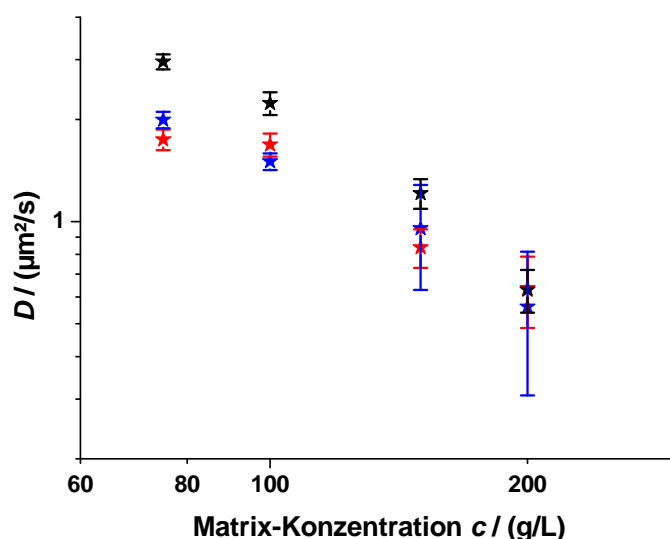


Abbildung 70 Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für den Polymerstern A4 im Sol (schwarze Symbole) und im Gel (rote Symbole) der P(S-co-AMS)-Matrix $P = 390\,000$ g/mol, sowie in unvernetzter 2000k-Lösung (blaue Symbole).

Der Diffusionskoeffizient nimmt mit zunehmender Konzentration wie erwartet ab. Die Photovernetzung führt zu geringeren Mobilitäten, da sich permanente topologische Netzknoten bilden, die die Diffusion stärker behindern als in der halbverdünnten 390k-Lösung. Die Diffusion in den unvernetzten 2000k-Lösungen zeigen erneut eine gute Übereinstimmung zu dem Verhalten im Gel. Auffällig ist, dass im Gegensatz zur Diffusion linearer Tracer keine offensichtliche lineare Abhängigkeit in der doppelt-logarithmischen Auftragung zu beobachten ist. Außerdem erkennt man, dass bei höheren Konzentrationen die Ungenauigkeit der Messwerte recht groß wird.

Um die Konzentrationsabhängigkeit der sternförmigen Polymeren mit derjenigen linearer Tracer zu vergleichen, wurden jeweils der Stern A6 und die Ketten 123k und 390k in 2000k-Lösungen vermessen (Abbildung 71).

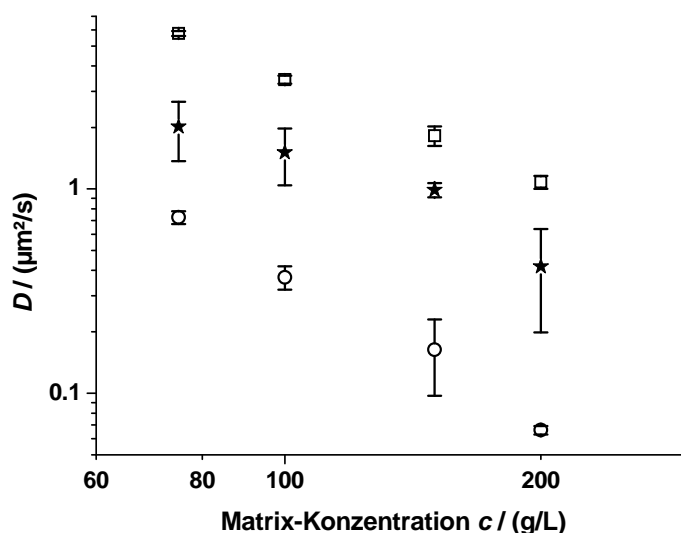


Abbildung 71 Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für den Polymerstern A6 (Sternsymbole) und die linearen Tracer 123k (Quadrate) (gleiche Armmolmasse wie A6) und 390k (Kreise) (gleiche Gesamtmolmasse wie A6) im Sol mit $P = 2\,000\,000$ g/mol.

Der lineare Tracer $M = 123\,000$ g/mol besitzt die gleiche Armmolmasse wie der Stern A6 und die längere Kette 390k zeigt die gleiche Gesamtmolmasse wie der sternförmige Tracer. In diesem Diagramm erkennt man, dass alle Diffusionskoeffizienten bei steigender Konzentration abnehmen. Dabei besitzt der sternförmige Tracer eine geringere Mobilität als der 123k Tracer mit gleicher Armmolmasse. Dies liegt begründet in der Anzahl der Arme. Dagegen diffundiert der Stern schneller als der Tracer mit vergleichbarer Gesamtmolmasse. Erneut wird dadurch gezeigt, dass dabei die Anzahl an Entanglements pro Arm im Vergleich zum linearen Tracer geringer ist. Bei geringeren Konzentrationen scheinen sich die Unterschiede der Diffusionskoeffizienten des Sterns und des linearen Polymers gleicher Masse zu verringern.

5.4.3 Einfluss der Aminogruppen der Matrix auf den RAFT-Kern der Sterne

Die sternförmigen Polymere wurden mittels RAFT-Polymerisation synthetisiert, das heißt, sie besitzen ein Zentrum, in dem Dithioester-Funktionalitäten vorhanden sind. Durch Einlagerung in die P(S-co-AMS)-Matrix besteht die Möglichkeit, dass es zwischen diesen Dithioester-Gruppen und Aminogruppen zu Nebenreaktionen kommt, und das sternförmige Polymer so seine Struktur verändern könnte. Um dies zu überprüfen, sind in Abbildung 72 die Diffusionskoeffizienten der drei Sternpolymere in unterschiedlichen Systemen dargestellt.

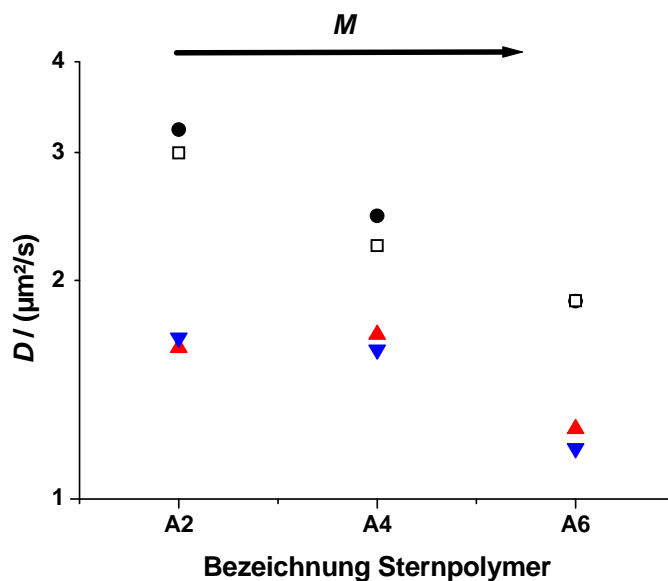


Abbildung 72 Diffusionskoeffizient der Sternpolymere A2, A4 und A6 in $c = 100$ g/L Matrix: □: unfunktionalisierte PS-Standard-Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol, ●: P(S-co-AMS)-Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol, ▲: aus P(S-co-AMS)-Matrix mit $P = 390\,000$ g/mol entstandenes Gel, ▼: unfunktionalisierte PS-Standard-Matrix mit $P = 2\,000\,000$ g/mol.

Die ausgefüllten Kreise beschreiben das diffusive Verhalten der Sterne in P(S-co-AMS)-Matrix, die nicht ausgefüllten Quadrate stellen die Situation in unfunktionalisierter Matrix der gleichen Molmasse dar. Diese beiden Datenreihen zeigen somit das Diffusionsverhalten im Sol. Den Gel-Zustand beschreiben zum einen die roten Dreiecke, und zum anderen simuliert die 2000k-Lösung das Verhalten im vernetzten Zustand (blaue Dreiecke auf Spitze stehend).

Deutlich erkennt man im Sol, dass die Werte für die Diffusionskoeffizienten sehr dicht beieinander liegen. Auch für den Gel-Zustand und die hochmolekulare Lösung finden sich nur marginale Unterschiede. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die vorhandenen Amino-Funktionalitäten keinen signifikanten Einfluss in Form von etwaigen Nebenreaktion oder ähnlichem auf das Zentrum der Sterne mit den Dithioester-Gruppen haben. Wahrscheinlich sorgen die sechs Polymerarme für eine gute sterische Abschirmung des Sternzentrums.

5.4.4 Zusammenfassung: Dynamik sternförmiger Tracer

Es wurde die Dynamik von drei Sechs-Arm-Sternen mit derjenigen linearer Ketten verglichen. Dabei zeigen Sterne und lineare Polymere mit ähnlicher Gesamtmolmasse ein vergleichbares dynamisches Verhalten in verdünnter Lösung. Dies ändert sich beim Übergang zu den halbverdünnten Lösungen und Gelen. Wird die Molmasse eines Arms als Vergleichsgrundlage herangezogen, so zeigen die Sterne eine niedrigere Mobilität im Vergleich zu den linearen Ketten. Jedoch ergeben die Sterne höhere Diffusionskoeffizienten, wenn die Gesamtmolmasse als Vergleichsbasis genutzt wird. Bestimmender Parameter für die Dynamik von Polymersternen stellt die Anzahl an Verhakungen pro Arm dar. Dabei wurde festgestellt, dass die hier verwendeten Arme sehr klein waren und somit nur wenige Entanglements auf sie wirken konnten. In der extrem hochmolekularen, unvernetzten 2000k-Lösung zeigte sich das schon bei den Studien der linearen Tracer beobachtete Verhalten. Die Dynamik der Sterne im Gel als auch in der 2000k-Lösung ist nahezu identisch. Insgesamt ergeben die Untersuchungen, dass Polymersterne offensichtlich ein anderes Diffusionsverhalten im Vergleich zu den linearen Polymeren zeigen.

Wenn Reptation der minimierende Transportmechanismus wäre, würde man erwarten, dass die Sterne langsamer diffundieren als die linearen Tracer, weil für die Sterne dieser Bewegungsmechanismus nicht möglich sein sollte. Dies ist hier nicht der Fall. Allerdings wurde nur eine geringe Anzahl an Sternen untersucht. Optimal wären Sterne mit längeren Armen und damit größeren Gesamtmolmassen. Auch die Anzahl an Armen müsste variiert werden. Unter diesen Gesichtspunkten stellen die hier gezeigten Untersuchungen lediglich eine Tendenz dar und eindeutige Schlüsse können daraus nicht gezogen werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Studie war die Untersuchung der Dynamik polymerer Tracer in halbverdünnten Lösungen und Gelen mit besonderem Fokus auf dem diffusiven Verhalten während des Sol-Gel-Übergangs. Die nahezu ausschließliche Verwendung von PS-Standard-Polymeren mit engen Molmassenverteilungen sowohl für die polymeren Tracer als auch für die polymere Matrix erlaubte es, spezifische Aussagen bezüglich der Molmassenabhängigkeiten der Dynamik zu machen. Thermodynamische, nicht erwünschte Wechselwirkungen zwischen Tracer- und Matrix-Polymeren wurden durch die Verwendung von PS mit geringem Anteil an Comonomer für beide Systeme in dem für dieses Polymer guten Lösungsmittel Toluol minimiert.

Photovernetzbare Matrix

Um einen kontrollierbaren Sol-Gel-Prozess zu erhalten, wurde eine photochemische Vernetzungsreaktion verwendet. Dabei handelte es sich um eine neue Methode zur Synthese von PS-Gelen, die in dieser Arbeit entwickelt wurde. Die polymeranaloge Aminomethylierung von PS führte über zwei Stufen zu P(S-co-AMS)-Copolymeren, die in Anwesenheit von Thioxanthon bei Bestrahlung mit UV-Licht permanent vernetzt werden können. Experimente mit niedermolekularen Modellkomponenten ergaben, dass es sich dabei um die Dimerisierung von Benzylamin-Einheiten zu *N*-Benzylidenbenzylamin-Derivaten handelte. Der Funktionalisierungsgrad der photovernetzbaren Copolymere wurde recht niedrig gehalten (0.3 - 0.5 mol-%), um die reinen PS-Eigenschaften nicht zu verändern.

Die Charakterisierung der Matrix während der Photovernetzung erfolgte mittels Rheologie und statischer Lichtstreuung. Durch die Verwendung eines Rheometers, dessen untere Platte aus Quarzglas bestand, war es möglich, während der Vernetzungsreaktion unter Bestrahlung, die rheologischen Eigenschaften simultan zu messen. Dabei wurde festgestellt, dass sich Gele mit einer hohen Vernetzungseffizienz von bis zu 40% bildeten. Aus den Endwerten für den elastischen Modul G'_{∞} konnten die charakteristischen Netzwerkparameter bestimmt werden. Es stellte sich heraus, dass Polymere mit unterschiedlichen Molmassen im Sol identische Modulwerte lieferten, wenn der Funktionalisierungsgrad an AMS-Einheiten gleich war. Desweiteren wurde durch die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit bestätigt, dass eine Erhöhung der Matrix-Konzentration zu höheren Modulwerten und höheren Vernetzungseffizienzen führt. Zusätzlich wurde das rheologische Verhalten einer polydispersen PS-Probe während der Photovernetzung untersucht und mit den engverteilten Matrix-Polymeren verglichen. Dabei war vor allem eine signifikant niedrigere Vernetzungseffizienz für die polydisperse Matrix zu beobachten, was zu einem kleineren Modulwert führte.

Die mikrostrukturelle Charakterisierung erfolgte mit der statischen Lichtstreuung. Durch die Tatsache, dass Heterogenitäten in Gelen und Netzwerken zu höheren Streueigenschaften der untersuchten Systeme führen, ist die Methode der SLS eine geeignete Technik, um Aussagen

bezüglich der Homogenität zu treffen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme stellte sich heraus, dass die Photovernetzung zu keiner signifikanten Erhöhung der Streuung geführt hat. Während des Sol-Gel-Übergangs fand demzufolge keine zusätzliche Bildung inhomogener Bereiche statt. Außerdem entsprach die Streuung der Copolymere mit einem Funktionalisierungsgrad von bis zu 0.5 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) derjenigen eines unfunktionalisierten PS-Standard-Polymers. Somit handelte es sich bei den für die Untersuchung der Tracerdynamik verwendeten Systeme um recht homogene Gele und die eingeführten Aminomethyl-Einheiten führten zu keinen Veränderungen der reinen PS-Eigenschaften.

Es konnte in dieser Arbeit eine neue Methode zur Darstellung von PS-Gele entwickelt werden. Diese Netzwerke werden durch eine kontrollierbare, photochemische Reaktion aufgebaut und liefern homogene Gele ohne Bildung von zusätzlichen Heterogenitäten bei einer hohen Vernetzungseffizienz.

Dynamik polymerer Tracer

Für die Messungen mittels FRAP wurden die linearen Tracer-Polymere mit dem Fluoreszenzfarbstoff 6-(7-Nitrobenzofurazan-4-ylamino)hexansäure (NBDA) über eine zweistufige, polymeranaloge Umsetzung markiert. Dabei wurde der Funktionalisierungsgrad in einem sehr niedrigen Bereich von 0.3 - 0.1 mol-% (bezogen auf Styrol-Monomereinheiten) eingestellt, um die reinen PS-Eigenschaften nicht zu verändern.

Zunächst wurde die Tracerdynamik in halbverdünnter, nicht vernetzter Polymerlösung in Abhängigkeit von der Molmasse der unfunktionalisierten Polymermatrix untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Molmasse der Matrix wird, sobald ein gewisses kritisches Verhältnis von Tracer- und Matrix-Molmasse überschritten wird. Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Molmasse der polymeren Sonden ist schwächer als nach der Reptationstheorie erwartet wird.

Die Untersuchung der Tracer-Molmassenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im Sol und im Gel zeigte, dass es wesentlich ist, je nach Matrix- und Tracer-Kettenlänge, verschiedene Bereiche zu definieren. Existiert in der Polymerlösung ein polymerer Tracer, dessen Kettenlänge deutlich kürzer als diejenige der Matrix ist, so beobachtet man beim Übergang zum vernetzten Zustand nur eine geringe Änderung des Diffusionskoeffizienten. Hingegen verändert sich die Tracerdynamik deutlich, wenn zu Beginn die Mobilität der Matrix höher ist als die Mobilität der Tracermoleküle. Durch die Photovernetzung steigt kontinuierlich die Molmasse der Matrix, sodass die in der Lösung herrschenden Verhältnisse praktisch invertiert werden. Im Gel ergab sich eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Molmasse von $D \sim M^{-1.83}$. Wurde der kürzeste Tracer ($M = 50\,000$ g/mol) nicht mitberücksichtigt, so erhielt man $D \sim M^{-2.01}$. Beide

Ergebnisse lassen sich in Einklang mit der Voraussage der Reptationstheorie bringen, während im Sol deutlich Abweichungen dieses Verhaltens beobachtet werden.

Durch die Variation der Molmasse der Matrix-Copolymere bei konstant gehaltener Tracer-Molmasse konnte die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der jeweiligen Matrix studiert werden. Dabei wurde festgestellt, dass das Verhältnis der Molmassen von Tracer und Matrix wesentlich für die Änderung der Dynamik verantwortlich ist. Sind die Tracermoleküle kürzer als die der sie umgebende Matrix, so existieren im Sol langlebige topologische Hindernisse und die Sonden sind in ihrer Bewegung behindert. Wird die Matrix vernetzt, so ändert sich für die Tracer die direkte Umgebung nur wenig, und die resultierende Änderung des Diffusionskoeffizienten ist zu vernachlässigen. Handelt es sich aber um lange Polymerketten in einer aus kurzen Ketten bestehenden Matrix, so wird beobachtet, dass „Constraint Release“-Effekte mit der Photovernetzung allmählich verschwinden, bis ein Plateauwert für D erreicht wird. Dieser Diffusionskoeffizient ließ sich außerdem erhalten, wenn an Stelle des Gels eine halbverdünnte Polymerlösung gleicher Konzentration verwendet wurde, die aus extrem hochmolekularen Polymeren bestand. Diese Lösung bildet durch ihre langen Ketten ein temporäres Netzwerk, dessen Verhakungen für die Tracer als langlebig genug erscheinen, um sie in ihrer Mobilität zu behindern. Somit lässt sich die Situation im Gel durch Verwendung solcher hochmolekularen, halbverdünnten Polymerlösungen annähern.

Desweiteren wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Dynamik untersucht. Dabei war zu beobachten, dass die ermittelten Steigungen für das Gel und für die hochmolekulare Polymerlösung eine stärkere Abhängigkeit ergaben, als nach DE GENNES für die halbverdünnte Lösung im guten Lösungsmittel vorausgesagt wurde. Erklären ließ sich diese Diskrepanz durch Teilung des halbverdünnten Bereiches in ein gutes und ein marginales Regime. Dieses von SCHAEFER entwickelte Modell ergibt für den Fall der Reptation Konzentrationsabhängigkeiten, die im Einklang mit den experimentell ermittelten Werten stehen. Somit kann unter der Erweiterung des Lösungsregimes die Reptationsidee für diesen Bereich als gültig angesehen werden.

Zusätzlich wurden neben den linearen Polymer-Tracern auch sternförmige Sonden in die Matrices eingelagert und mittels FRAP vermessen. Die Sterne wurden ebenfalls mit dem NBDA-Fluoreszenzfarbstoff markiert. Es handelte sich um 6-Arm-Sterne mit unterschiedlichen Molmassen, die von der Arbeitsgruppe von Prof. VANA aus Göttingen bereitgestellt wurden. Dabei stellte sich schnell die relativ geringe Molmasse der Sterne als Nachteil heraus. Bei dem Vergleich der sternförmigen mit den linearen Tracern gleicher Gesamtmolmasse konnte beobachtet werden, dass die Sterne stets eine höhere Mobilität als die linearen Sonden besitzen. Dies wurde durch die Anzahl an Verhakungen pro Arm erklärt. Die Sternarme konnten aufgrund ihrer Größe nur wenige Entanglements ausbilden, während die linearen, als Zwei-Arm-Sterne angesehenen Tracer eine höhere Anzahl an Verhakungen verspürten. Vergleich man die

Dynamik beider Tracerarchitekturen bei konstanter Armmolmasse, so wurde beobachtet, dass die Sterne die langsamer diffundierende Spezies sind. Ein Verhalten in Form eines Skalengesetzes wie für die linearen Sonden wurde für die sternförmigen Polymere nicht beobachtet. Insgesamt lässt sich aber festhalten, dass die verwendeten Sterne zu klein waren, um generelle Aussagen bezüglich des diffusiven Verhaltens im Vergleich zu den linearen Tracern zu machen. Es ließ sich lediglich der Trend aufzeigen, dass die Dynamik von Polymersternen wahrscheinlich anderen Diffusionsmechanismen gehorcht als es für die linearen Sonden im Fall der Reptation war.

Fazit und Ausblick

Das Diffusionsverhalten linearer Polymere wurde in dieser Arbeit eingehend untersucht und die Ergebnisse lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen in gute Übereinstimmung mit den Ideen der Reptation bringen. Verhalten nach der Reptationstheorie kann in halbverdünnten Lösungen beobachtet werden, wenn die Molmasse der Matrix signifikant größer als die Molmasse der Tracer-Polymere ist. Zusätzlich müssen die Tracer-Ketten selbst eine gewisse Größe besitzen, um in geeigneten halbverdünnten Lösungen und Gelen Reptationsverhalten zeigen zu können. Außerdem wurde festgestellt, dass eine Unterteilung des halbverdünnten Bereichs in ein gutes und marginales Regime sinnvoll erscheint.

Dagegen lieferte die Studie der Dynamik sternförmiger Sonden nur wenig Information. Die Sterne, die erwartungsgemäß ein anderes Diffusionsverhalten als lineare Ketten zeigen sollten, waren von ihrer Größe und Molmassen her zu klein. Somit wäre es wünschenswert, für weitere Untersuchungen Sterne mit größerer Molmasse zu synthetisieren. Außerdem konnte in dieser Arbeit lediglich der 6-Arm-Sterntyp untersucht werden. Interessant wäre demzufolge auch eine Variation in der Armanzahl. Zusätzlich ist daran zu denken, kugelförmige Tracer in den unterschiedlichen Polymersystemen zu untersuchen. Ein weiterer Ansatzpunkt für zukünftige Arbeiten stellt die Erweiterung des Konzentrationsbereichs in beide Richtungen dar. Höhere Konzentrationen wären wünschenswert, da der Bereich der konzentrierten Lösungen hochverhakete Systeme ergibt. Zum anderen würde eine Verringerung der Konzentration weitere Aussagen bezüglich der Aufspaltung des halbverdünnten in einen guten und marginalen Bereich liefern. Eine Erhöhung des Funktionalisierungsgrades der polymeren Matrix P(S-co-AMS) könnte desweiteren engmaschigere Netzwerke ergeben, wenn auch dabei die etwaige Bildung inhomogener Bereiche mitberücksichtigt wird. Zusätzlich könnte die Änderung der PS-Eigenschaften aufgrund der Erhöhung der Anzahl an Aminomethyl-Einheiten genauer untersucht werden.

7. Literatur

- (1) De Gennes, P. G. *Journal of Chemical Physics* **1971**, 55, 572-579.
- (2) De Gennes, P. G. *Macromolecules* **1976**, 9, 587-593.
- (3) De Gennes, P. G. *Macromolecules* **1976**, 9, 594-598.
- (4) De Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, 1991; Vol. 4.
- (5) Liu, R. G.; Gao, X.; Adams, J.; Oppermann, W. *Macromolecules* **2005**, 38, 8845-8849.
- (6) Seiffert, S.; Oppermann, W. *Polymer* **2008**, 49, 4115-4126.
- (7) Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006; Vol. 4.
- (8) Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 1997; Vol. 4.
- (9) Moore, W. J. *Physikalische Chemie*; de Gruyter: Berlin, 1983; Vol. 3.
- (10) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Oxford University Press: London, 1957.
- (11) Lodge, T. P.; Rotstein, N. A.; Prager, S. *Advances in Chemical Physics* **1990**, 79, 1-132.
- (12) Graessley, W. W. *Polymeric Liquids & Networks: Dynamics and Rheology*; Garland Science: New York, 2008.
- (13) Rubinstein, M.; Colby, R. *Polymer Physics*; Oxford University Press: New York, 2008.
- (14) Schaefer, D. W. *Polymer* **1984**, 25, 387-394.
- (15) Schaefer, D. W.; Joanny, J. F.; Pincus, P. *Macromolecules* **1980**, 13, 1280-1289.
- (16) Rouse, P. E. *Journal of Chemical Physics* **1953**, 21, 1272-1280.
- (17) Zimm, B. H. *Journal of Chemical Physics* **1956**, 24, 269-278.
- (18) Edwards, S. F. *Proceedings of the Physical Society of London* **1967**, 92, 9-16.
- (19) Doi, M. *Chemical Physics Letters* **1974**, 26, 269-272.
- (20) Doi, M.; Edwards, S. F. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions II* **1978**, 74, 1789-1801.
- (21) Doi, M.; Edwards, S. F. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions II* **1978**, 74, 1802-1817.
- (22) Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers*; Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
- (23) Jones, R. A. L. *Soft Condensed Matter*; Oxford University Press: Oxford, 2002.
- (24) Schaefer, D. W. *Journal of Polymer Science-Polymer Symposia* **1985**, 121-131.
- (25) Schaefer, D. W. *Polymer Preprints* **1982**, 23, 53.
- (26) Green, P. F.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **1986**, 19, 1108-1114.
- (27) Doi, M. *Journal of Polymer Science Part C - Polymer Letters* **1981**, 19, 265-273.
- (28) Zamponi, M.; Monkenbusch, M.; Willner, L.; Wischniewski, A.; Farago, B.; Richter, D. *Europhysics Letters* **2005**, 72, 1039-1044.
- (29) Frischknecht, A. L.; Milner, S. T. *Macromolecules* **2000**, 33, 9764-9768.

- (30) Shull, K. R.; Kramer, E. J.; Fetters, L. J. *Nature* **1990**, *345*, 790-791.
- (31) Pajevic, S.; Bansil, R.; Konak, C. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *131*, 630-634.
- (32) Pajevic, S.; Bansil, R.; Konak, C. *Macromolecules* **1993**, *26*, 305-312.
- (33) Bansil, R.; Pajevic, S.; Konak, C. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3380-3382.
- (34) Martin, J. E. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1279-1283.
- (35) Wheeler, L. M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3399-3408.
- (36) Rotstein, N. A.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1316-1325.
- (37) Kuo, C. S.; Bansil, R.; Konak, C. *Macromolecules* **1995**, *28*, 768-770.
- (38) Zuo, J.; Huang, J. F.; An, Y. L.; Li, F. X.; Zhu, C. Y.; Zhang, J.; Zhang, Z. G.; He, B. L. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 2062-2066.
- (39) Meistermann, L.; Duval, M.; Tinland, B. *Polymer Bulletin* **1997**, *39*, 101-108.
- (40) Onyenemezu, C. N.; Gold, D.; Roman, M.; Miller, W. G. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3833-3837.
- (41) Won, J.; Onyenemezu, C.; Miller, W. G.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7389-7396.
- (42) Wheeler, L. M.; Lodge, T. P.; Hanley, B.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1120-1129.
- (43) Won, J.; Lodge, T. P. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics* **1993**, *31*, 1897-1907.
- (44) Lodge, T. P.; Markland, P.; Wheeler, L. M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3409-3418.
- (45) Lodge, T. P.; Rotstein, N. A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *131*, 671-675.
- (46) Antonietti, M.; Coutandin, J.; Sillescu, H. *Macromolecules* **1986**, *19*, 793-798.
- (47) Marmonier, M. F.; Leger, L. *Physical Review Letters* **1985**, *55*, 1078-1081.
- (48) Nemoto, N.; Kojima, T.; Inoue, T.; Kishine, M.; Hirayama, T.; Kurata, M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3793-3798.
- (49) Nemoto, N.; Kishine, M.; Inoue, T.; Osaki, K. *Macromolecules* **1990**, *23*, 659-664.
- (50) Nemoto, N.; Kishine, M.; Inoue, T.; Osaki, K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1648-1654.
- (51) Antonietti, M.; Sillescu, H. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1162-1166.
- (52) Kim, H. D.; Chang, T. Y.; Yohanan, J. M.; Wang, L.; Yu, H. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2737-2744.
- (53) Wesson, J. A.; Noh, I.; Kitano, T.; Yu, H. *Macromolecules* **1984**, *17*, 782-792.
- (54) Fleischer, G.; Zgadzai, O. E.; Skirda, V. D.; Maklakov, A. I. *Colloid and Polymer Science* **1988**, *266*, 201-207.
- (55) Nyden, M.; Soderman, O. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4990-5002.
- (56) Nyden, M.; Soderman, O.; Karlstrom, G. *Macromolecules* **1999**, *32*, 127-135.
- (57) Kamiguchi, K.; Kuroki, S.; Satoh, M.; Ando, I. *Polymer* **2005**, *46*, 11470-11475.
- (58) Kamiguchi, K.; Kuroki, S.; Satoh, M.; Ando, I. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1318-1322.
- (59) Kamiguchi, K.; Kuroki, S.; Satoh, M.; Ando, I. *Macromolecules* **2009**, *42*, 231-235.

- (60) Cherdhirankorn, T.; Best, A.; Koynov, K.; Peneva, K.; Muellen, K.; Fytas, G. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113, 3355-3359.
- (61) Zettl, H.; Hafner, W.; Boker, A.; Schmalz, H.; Lanzendorfer, M.; Muller, A. H. E.; Krausch, G. *Macromolecules* **2004**, 37, 1917-1920.
- (62) De Smedt, S. C.; Meyvis, T. K. L.; Demeester, J.; VanOostveldt, P.; Blonk, J. C. G.; Hennink, W. E. *Macromolecules* **1997**, 30, 4863-4870.
- (63) Cheng, Y.; Prud'homme, R. K.; Thomas, J. L. *Macromolecules* **2002**, 35, 8111-8121.
- (64) Doucet, G. J.; Dorman, D.; Cueto, R.; Neau, D.; Russo, P. S. *Macromolecules* **2006**, 39, 9446-9455.
- (65) Von Seggern, J.; Klotz, S.; Cantow, H. J. *Macromolecules* **1991**, 24, 3300-3303.
- (66) Finerman, T. M.; Crist, B. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, 131, 620-623.
- (67) Zheng, X.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Zhao, X.; Briber, R. M.; Schwarz, S. A. *Macromolecules* **1993**, 26, 6431-6435.
- (68) Russ, T.; Brenn, R.; Abel, F.; Boue, F.; Geoghegan, M. *European Physical Journal E* **2001**, 4, 419-433.
- (69) Fleischer, G.; Zgadzai, O. E. *Colloid and Polymer Science* **1988**, 266, 208-215.
- (70) Callaghan, P. T.; Pinder, D. N. *Macromolecules* **1984**, 17, 431-437.
- (71) Masaro, L.; Zhu, X. X. *Progress in Polymer Science* **1999**, 24, 731-775.
- (72) McLeish, T. C. B. *Advances in Physics* **2002**, 51, 1379-1527.
- (73) Hölzle, R., Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung *Physik der Polymere Vorlesungsmanuskripte Jülich*, 1991.
- (74) Dusek, K.; Duskova-Smrckova, M. *Progress in Polymer Science* **2000**, 25, 1215-1260.
- (75) Dusek, K. In *Polymer Networks*; Stepto, R. F. T., Ed.; Blackie Academic & Professional: London, 1998, p 64
- (76) Liu, R. G.; Oppermann, W. *Macromolecules* **2006**, 39, 4159-4167.
- (77) Shibayama, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, 79, 1799-1819.
- (78) Trancong, Q.; Imura, M.; Soen, T.; Shibayama, M. *Polymer Engineering and Science* **1993**, 33, 772-780.
- (79) Proctor, A. D.; Gilbert, A.; Mitchell, G. R. *Makromolekulare Chemie - Macromolecular Chemistry and Physics* **1992**, 193, 1499-1508.
- (80) Schinner, R.; Wolff, T.; Kuckling, D. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1998**, 102, 1710-1714.
- (81) Schinner, R.; Wolff, T. *Colloid and Polymer Science* **2001**, 279, 1225-1230.
- (82) Hoffmann, F.; Wolff, T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 322, 434-447.
- (83) Zweifel, H. *Photographic Science and Engineering* **1983**, 27, 114-118.
- (84) Finter, J.; Widmer, E.; Zweifel, H. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1984**, 128, 71-97.
- (85) Berger, J.; Zweifel, H. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1983**, 115, 163-181.

- (86) Kuckling, D.; Vo, C. D.; Adler, H. J. P.; Volkel, A.; Colfen, H. *Macromolecules* **2006**, 39, 1585-1591.
- (87) Kuznetsova, N. A.; Kaliya, O. L. *Uspekhi Khimii* **1992**, 61, 1243-1267.
- (88) Ngai, T.; Wu, C. *Macromolecules* **2003**, 36, 848-854.
- (89) Staudinger, H.; Heuer, W. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1934**, 67, 1164-1172.
- (90) Wu, W. L.; Wallace, W. E.; van Zanten, J. H.; Bauer, B. J.; Liu, D. W.; Wong, A. *Polymer* **1997**, 38, 2583-2594.
- (91) Ishii, F.; Hirahata, W.; Yokota, K.; Tuda, K.; Hirao, A.; Kakuchi, T. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics* **1999**, 37, 3319-3327.
- (92) Storey, B. T. *Journal of Polymer Science Part A - General Papers* **1965**, 3, 265-282.
- (93) Kogler, F. R.; Koch, T.; Peterlik, H.; Seidler, S.; Schubert, U. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics* **2007**, 45, 2215-2231.
- (94) Shantarovich, V. P.; Suzuki, T.; He, C.; Davankov, V. A.; Pastukhov, A. V.; Tsyurupa, M. P.; Kondo, K.; Ito, Y. *Macromolecules* **2002**, 35, 9723-9729.
- (95) Mendes, E.; Lindner, P.; Buzier, M.; Boue, F.; Bastide, J. *Physical Review Letters* **1991**, 66, 1595-1598.
- (96) Ramzi, A.; Zielinski, F.; Bastide, J.; Boue, F. *Macromolecules* **1995**, 28, 3570-3587.
- (97) Peters, R.; Peters, J.; Tews, K. H.; Bahr, W. *Biochimica Et Biophysica Acta* **1974**, 367, 282-294.
- (98) Axelrod, D.; Koppel, D. E.; Schlessinger, J.; Elson, E.; Webb, W. W. *Biophysical Journal* **1976**, 16, 1055-1069.
- (99) Koppel, D. E.; Axelrod, D.; Schlessinger, J.; Elson, E. L.; Webb, W. W. *Biophysical Journal* **1976**, 16, 1315-1329.
- (100) Soumpasis, D. M. *Biophysical Journal* **1983**, 41, 95-97.
- (101) Lopez, A.; Dupou, L.; Altibelli, A.; Trotard, J.; Tocanne, J. F. *Biophysical Journal* **1988**, 53, 963-970.
- (102) Yguerabide, J.; Schmidt, J. A.; Yguerabide, E. E. *Biophysical Journal* **1982**, 40, 69-75.
- (103) Koppel, D. E. *Biophysical Journal* **1979**, 28, 281-291.
- (104) Scholz, M.; Grosse-Johannböcke, C.; Peters, R. *Cell Biology International Reports* **1988**, 12, 709-727.
- (105) Salmon, E. D.; Saxton, W. M.; Leslie, R. J.; Karow, M. L.; McIntosh, J. R. *Journal of Cell Biology* **1984**, 99, 2157-2164.
- (106) Kubitscheck, U.; Wedekind, P.; Peters, R. *Biophysical Journal* **1994**, 67, 948-956.
- (107) Wedekind, P.; Kubitscheck, U.; Heinrich, O.; Peters, R. *Biophysical Journal* **1996**, 71, 1621-1632.
- (108) Gribbon, P.; Heng, B. C.; Hardingham, T. E. *Biophysical Journal* **1999**, 77, 2210-2216.

- (109) Gribbon, P.; Hardingham, T. E. *Biophysical Journal* **1998**, 75, 1032-1039.
- (110) Ross, J. L.; Fygenson, D. K. *Biophysical Journal* **2003**, 84, 3959-3967.
- (111) Blonk, J. C. G.; Don, A.; Van Aalst, H.; Birmingham, J. J. *Journal of Microscopy - Oxford* **1993**, 169, 363-374.
- (112) Jonasson, J. K.; Loren, N.; Olofsson, P.; Nyden, M.; Rudemo, M. *Journal of Microscopy - Oxford* **2008**, 232, 260-269.
- (113) Seiffert, S.; Oppermann, W. *Journal of Microscopy - Oxford* **2005**, 220, 20-30.
- (114) Hauser, G. I.; Seiffert, S.; Oppermann, W. *Journal of Microscopy - Oxford* **2008**, 230, 353-362.
- (115) Braeckmans, K.; Peeters, L.; Sanders, N. N.; De Smedt, S. C.; Demeester, J. *Biophysical Journal* **2003**, 85, 2240-2252.
- (116) Braeckmans, K.; Remaut, K.; Vandenbroucke, R. E.; Lucas, B.; De Smedt, S. C.; Demeester, J. *Biophysical Journal* **2007**, 92, 2172-2183.
- (117) Pucadyil, T. J.; Mukherjee, S.; Chattopadhyay, A. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 1975-1983.
- (118) Perry, P. A.; Fitzgerald, M. A.; Gilbert, R. G. *Biomacromolecules* **2006**, 7, 521-530.
- (119) Meyvis, T. K. L.; De Smedt, S. C.; Van Oostveldt, P.; Demeester, J. *Pharmaceutical Research* **1999**, 16, 1153-1162.
- (120) Webb, R. H. *Reports on Progress in Physics* **1996**, 59, 427-471.
- (121) Ghosh, P. B.; Whitehouse, M. W. *Biochemical Journal* **1968**, 108, 155-156.
- (122) Ikeda, H.; Murayama, T.; Ueno, A. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2006**, 56, 101-105.
- (123) Kenner, R. A.; Aboderin, A. A. *Biochemistry* **1971**, 10, 4433-4440.
- (124) Chattopadhyay, A. *Chemistry and Physics of Lipids* **1990**, 53, 1-15.
- (125) Wang, F. W.; Lowry, R. E.; Wu, E. S. *Polymer* **1985**, 26, 1654-1656.
- (126) Uchiyama, S.; Santa, T.; Okiyama, N.; Fukushima, T.; Imai, K. *Biomedical Chromatography* **2001**, 15, 295-318.
- (127) Heberer, H.; Kersting, H.; Matschiner, H. *Journal für Praktische Chemie* **1985**, 327, 487-504.
- (128) Feryforgues, S.; Fayet, J. P.; Lopez, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry* **1993**, 70, 229-243.
- (129) Greenough, K. P.; Blanchard, G. J. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 558-566.
- (130) Christ, T.; Kulzer, F.; Bordat, P.; Basche, T. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, 40, 4192-4195.
- (131) Zondervan, R.; Kulzer, F.; Kol'chenko, M. A.; Orrit, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, 1657-1665.

- (132) Chen, T. S.; Zeng, S. Q.; Zhou, W.; Luo, Q. M. *Chinese Physics Letters* **2003**, 20, 1940-1943.
- (133) Mezger, T. G. *Das Rheologie-Handbuch*; Vincentz Network: Hannover, 2007; Vol. 2.
- (134) Macosko, C. W. *Rheology - Principles, Measurements, and Applications*; VCH Publishers: New York, 1994.
- (135) Barnes, H. A. *An Introduction to Rheology*; Elsevier: New York, 1989.
- (136) Chambon, F.; Winter, H. H. *Polymer Bulletin* **1985**, 13, 499-503.
- (137) Richter, S. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, 1495-1502.
- (138) Winter, H. H.; Mours, M. *Neutron Spin Echo Spectroscopy Viscoelasticity Rheology* **1997**, 134, 165-234.
- (139) Brown, W. *Light Scattering - Principles and Development*; Clarendon Press: Oxford, 1996.
- (140) Brunner, B. M. *Dissertation: Untersuchungen zur inneren Struktur von Hydrogelen aus N-Isopropylacrylamid mittels statischer Lichtstreuung* Stuttgart, 2005.
- (141) Ikkai, F.; Shibayama, M. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics* **2005**, 43, 617-628.
- (142) Orakdogan, N.; Okay, O. *Polymer Bulletin* **2006**, 57, 631-641.
- (143) Shibayama, M. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, 1-30.
- (144) Debye, P.; Bueche, A. M. *Journal of Applied Physics* **1949**, 20, 518-525.
- (145) Soni, V. K.; Stein, R. S. *Macromolecules* **1990**, 23, 5257-5265.
- (146) Panyukov, S.; Rabin, Y. *Macromolecules* **1996**, 29, 7960-7975.
- (147) Park, B. D.; Lee, H. I.; Ryoo, S. J.; Lee, Y. S. *Tetrahedron Letters* **1997**, 38, 591-594.
- (148) Neises, B.; Steglich, W. *Angewandte Chemie - International Edition in English* **1978**, 17, 522-524.
- (149) Boschmann, D.; Vana, P. *Macromolecules* **2007**, 40, 2683-2693.
- (150) Russ, T.; Brenn, R.; Geoghegan, M. *Macromolecules* **2003**, 36, 127-141.
- (151) Mitchell, A. R.; Kent, S. B. H.; Engelhard, M.; Merrifield, R. B. *Journal of Organic Chemistry* **1978**, 43, 2845-2852.
- (152) Vo, C. D.; Kuckling, D.; Adler, H. J. P.; Schohoff, M. *Colloid and Polymer Science* **2002**, 280, 400-409.
- (153) Fischer, K.; Noll, O.; Gmehling, J. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2001**, 46, 1504-1505.
- (154) Noren, G. K. *Journal of Coatings Technology* **1993**, 65, 59-65.
- (155) Noren, G. K.; Murphy, E. J. *ACS Symposium Series* **1990**, 417, 151-159.
- (156) Cook, W. D. *Polymer* **1992**, 33, 600-609.
- (157) Jakubiak, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P.; Sionkowska, A.; Andrzejewska, E.; Linden, L. A.; Rabek, J. F. *Polymer* **2003**, 44, 5219-5226.
- (158) Seiffert, S.; Oppermann, W.; Saalwächter, K. *Polymer* **2007**, 48, 5599-5611.

- (159) Ferreira, G. C.; Schmitt, C. C.; Neumann, M. G. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, 905-909.
- (160) Fouassier, J. P.; Jacques, P.; Encinas, M. V. *Chemical Physics Letters* **1988**, 148, 309-312.
- (161) Krystkowiak, E.; Maciejewski, A.; Kubicki, J. *ChemPhysChem* **2006**, 7, 597-606.
- (162) Ohkubo, K.; Nanjo, T.; Fukuzumi, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, 79, 1489-1500.
- (163) Yates, S. F.; Schuster, G. B. *Journal of Organic Chemistry* **1984**, 49, 3349-3356.
- (164) Herth, M. M.; Barz, M.; Moderegger, D.; Allmeroth, M.; Jahn, M.; Thews, O.; Zentel, R.; Rosch, F. *Biomacromolecules* **2009**, 10, 1697-1703.
- (165) Heckmeier, M.; Mix, M.; Strobl, G. *Macromolecules* **1997**, 30, 4454-4458.
- (166) Ngai, T.; Wu, C.; Chen, Y. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 5532-5540.
- (167) Muthukumar, M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, 131, 654-666.
- (168) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Milner, S. T.; Graessley, W. W. *Macromolecules* **1999**, 32, 6847-6851.
- (169) Milner, S. T. *Macromolecules* **2005**, 38, 4929-4939.
- (170) Colby, R. H.; Rubinstein, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 2753-2757.
- (171) Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. *Polymer Handbook*; 4 ed.; Wiley: New York, 1999.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Markus Lothar Susoff

Anschrift: Am Schlagbaum 24
38678 Clausthal-Zellerfeld

E-mail: markus.l.susoff@tu-clausthal.de

Geburtstag: 13.02.1978 in Kassel

Nationalität: deutsch

Berufliche Ausbildung und Qualifikationen

09/2006 - 08/2009 Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Oppermann,
Institut für Physikalische Chemie,
Technische Universität Clausthal
Forschungsthema: Studien zur Tracerdynamik
polymerer Sonden in Lösungen und Gelen

08/2006 Diplom in Chemie, TU Clausthal
akademischer Grad: Dipl.-Chem.
Note: mit Auszeichnung bestanden (1.0)
Thema der Diplomarbeit mit Prof. Oppermann,
Institut für Physikalische Chemie, TU Clausthal:
„Untersuchungen zum Assoziationsverhalten
kettensteifer, ionogener Polymere in Chloroform“

10/2003 Vordiplom in Chemie, TU Clausthal
Note: sehr gut (1.1)

10/2001 - 08/2006 Studium der Chemie an der TU Clausthal

06/2001	Ausbildungsabschluss: Chemielaborant Note: sehr gut
09/1998 - 06/2001	Berufsausbildung zum Chemielaboranten Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Kassel, Dezernat: Luftreinhaltung und Emission
07/1997 - 04/1998	Allgemeiner Grundwehrdienst in der Fritz-Erler- Kaserne in Rothwesten
06/1997	Abitur an der Albert-Schweitzer-Schule Hofgeismar Note: gut (2.0)

Danksagung

Ich bedanke mich in erster Linie bei Prof. Dr. Wilhelm Oppermann für die Überlassung des interessanten Themas, die stete Diskussionsbereitschaft und fortwährende Unterstützung sowie für viele wertvolle Ratschläge und Ideen.

Herrn Privatdozent Dr. Jörg Adams danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. Philipp Vana und seinem Mitarbeiter Herrn Dipl.-Chem. Martin Mänz von der Universität Göttingen danke ich für die Synthese und Bereitstellung der Sternpolymere.

Herrn Prof. Dr. Diethelm Johannsmann, Herrn Dr. Arne Langhoff und Herrn PD Dr. Jörg Adams danke ich für aufschlussreiche Diskussionen und zahlreichen Ratschläge während meiner Doktorarbeit.

Für die kritische Durchsicht meines Manuskripts danke ich Dr. Arne Langhoff, Dr. Sebastian Seiffert, Dipl.-Chem. Svenja Grube und Dipl.-Chem. Annika König.

Herrn Dr. Sebastian Seiffert und Dipl.-Ing. Gerald Hauser danke ich für die Einarbeitung in die FRAP-Methode und in die AFA-Analysesoftware.

Der NMR-Abteilung des Instituts für Organische Chemie der TU Clausthal unter Leitung von Dr. Jan C. Namyslo danke ich für die Messung der NMR-Spektren.

Allen Mitarbeitern und Angehörigen des Instituts für Physikalische Chemie, allen voran Astrid Peschel, Andrea Kornhardt und Michael Tölle, danke ich für die gute Zusammenarbeit und eine hervorragende Arbeitsatmosphäre.

Ich bedanke mich bei Sabrina, Janine und Robert, sowie bei Steffi und Martin für ihren engagierten Einsatz im Rahmen ihrer Seminarversuche zu meinem Thema.

Meinen Bürokolleginnen Julia Gansel, Svenja Grube und Saadet Dogu danke ich für eine tolle Zeit in Raum 013, den ich jeden Morgen mit einem Lächeln betreten habe.

Für unvergessliche Mensa-Stunden, lange Abende beim Instituts kino oder -grillen, sowie ausgedehnte Wellness-Aktivitäten danke ich Arne, Seife, Hanna, Julia, Svenja, Conny und Anne.

Den Mitgliedern des interdisziplinären Stammtisches, Markus, Florian und Jens, danke ich für tiefgehende Diskussionsabende in verschiedenen Clausthaler Lokalitäten.

Den Uni-Handballern und den Mitgliedern des Polnischkurses möchte ich ebenso für schweißtreibende und lehrreiche Stunden sowie für viele Abende mit Konsonantenhäufung danken.

Danke auch an das Schloss Wilhelmsthal samt Belegschaft. Es war für mich immer eine „Oase der Erholung“ und ein (ent-)spannender Ausgleich zum naturwissenschaftlichen Alltag.

All meinen guten Freunden aus Clausthal, Calden und dem gesamten Nordhessen, Düsseldorf, Münster, München, Wroclaw und sonst wo auf der Welt danke ich für tolle Erlebnisse und fortwährende Unterstützung während meiner Doktorandenzeit.

Schließlich danke ich meinen Eltern und meiner Familie für ihr Vertrauen und stetige Unterstützung während meiner gesamten Zeit im Oberharz!

DANKE

